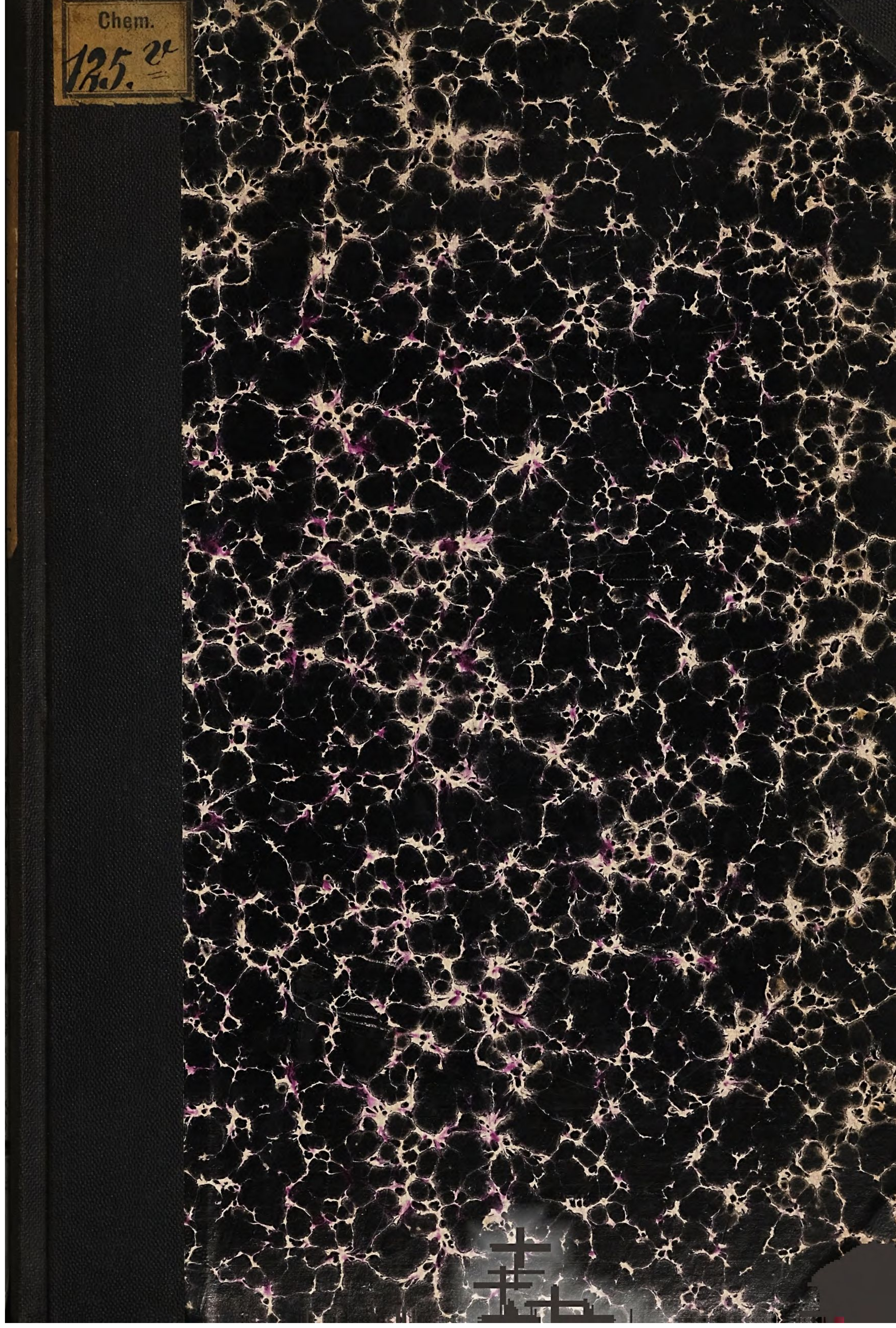


Chem.

125. 2^a



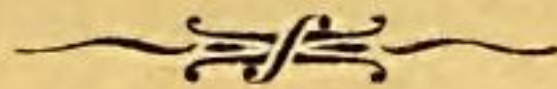
Chem.
125^v
=

Guinched

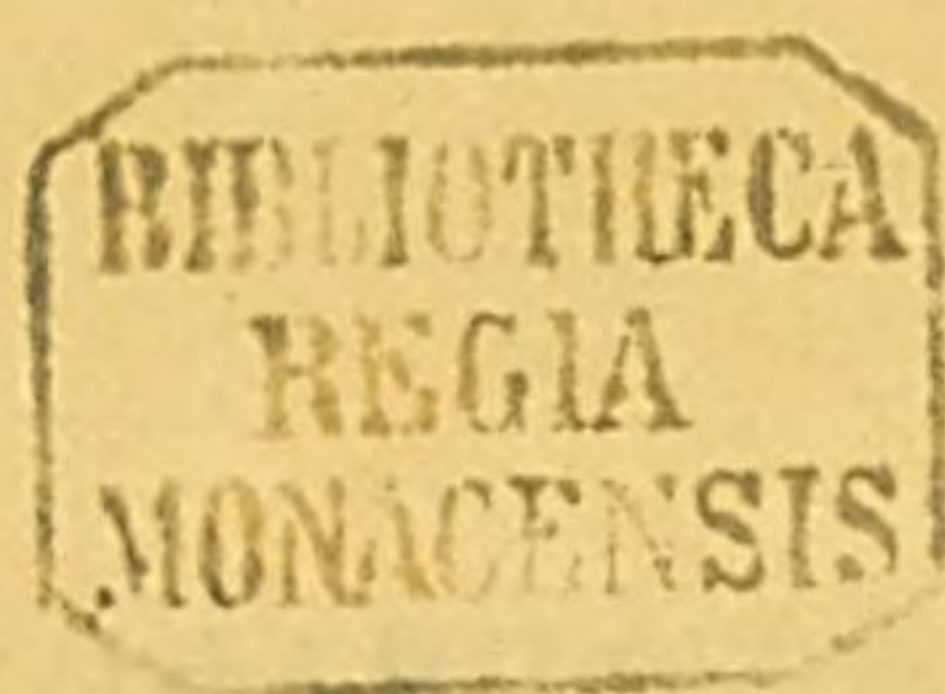
BEITRÄGE
ZUR
KENNTNISS LABILER ATOMGRUPPIRUNGEN
UND IHRER
UMLAGERUNG

VON
J. GUINCHARD

AKADEMISCHE ABHANDLUNG



UPPSALA 1899
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.



BEITRÄGE
ZUR
KENNTNISS LABILER ATOMGRUPPIRUNGEN
UND IHRER
UMLAGERUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND

MIT GENEHMIGUNG

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER KGL. UNIVERSITÄT UPPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN VERTHEIDIGUNG,

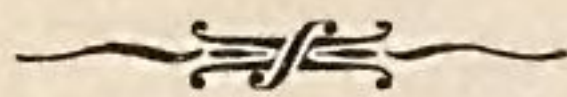
DIE IM CHEMISCHEN HÖRSAAL

SONNABEND DEN 27. MAI 1899 UM 10 UHR V. M.

STATTFINDEN SOLL, VORGELEGT VON

J. GUINCHARD

LIC. PHIL. VON DER LANDSMANNSCHAFT STOCKH.



UPPSALA 1899
ALMQVIST & WIKSELIS, BOKTRYCKERI-A.-B.

MEINEM HOCHVEREHRTEN

ALTEN LEHRER

DR. N. G. W. LAGERSTEDT

IN DANKBARKEIT UND ERGEBENHEIT

GEWIDMET

ORIGINAL, BOSTON, FEBRUARY 17, 1871

ALLEN, J. H. 1871

DR. N. C. W. FAGERSTEDT

OF LANSBURY, N. H. FEBRUARY 17, 1871

STEWART

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erfülle hier eine angenehme Pflicht, indem ich dem Vorstand des Laboratoriums

Herrn Prof. Dr A. Hantzsch

für die mir gewährte Unterstützung sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig danke.

Die deutsche Sprache wurde im Unterricht
nicht nur in der ersten Klasse, sondern
auch in der zweiten und dritten Klasse
gelehrt. Die deutsche Sprache wurde
in der ersten Klasse gelehrt.

Die deutsche Sprache

Die deutsche Sprache wurde in der ersten
Klasse gelehrt. Die deutsche Sprache
wurde in der ersten Klasse gelehrt.

I

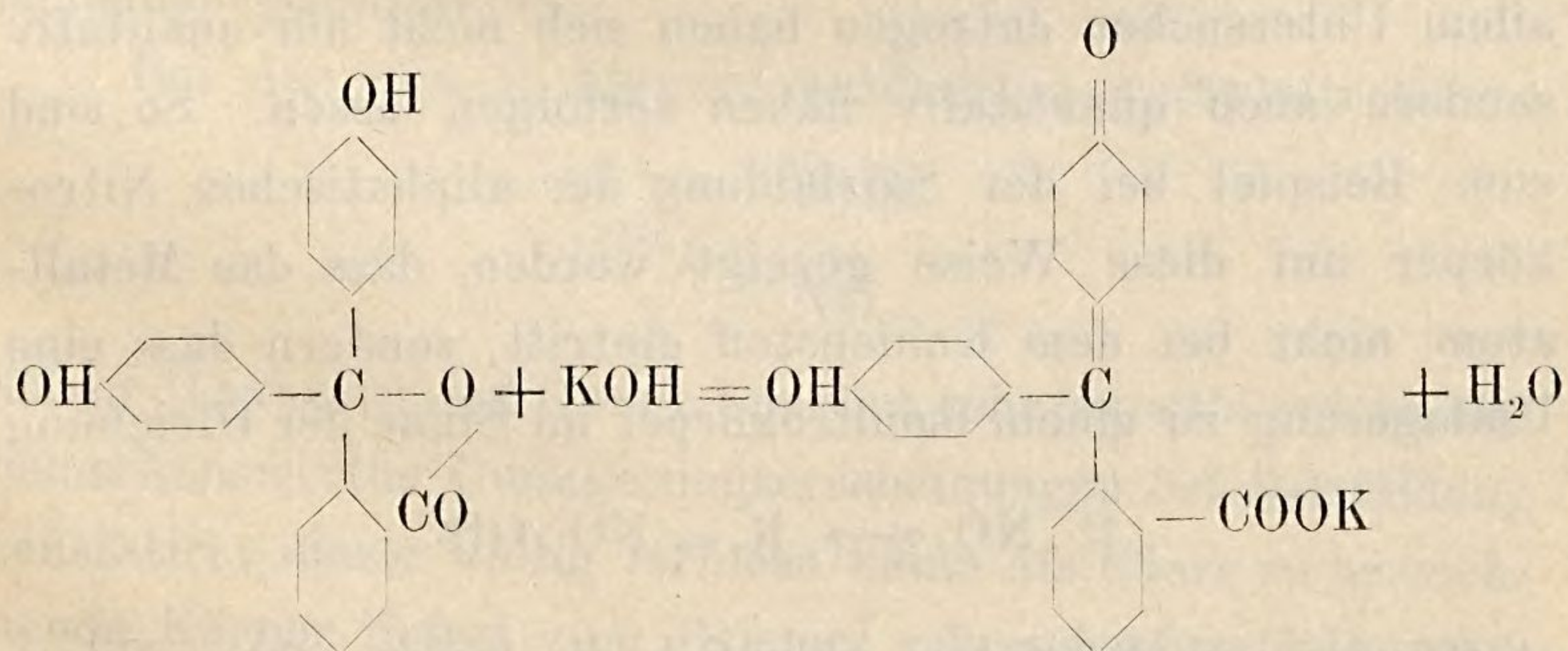
ÜBER DIE FARBIGEN SALZE AUS VIOLURSÄURE UND
ANDEREN RINGFÖRMIGEN OXIMIDOKETONEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THEORETISCHER THEIL

THEORETISCHER THEIL

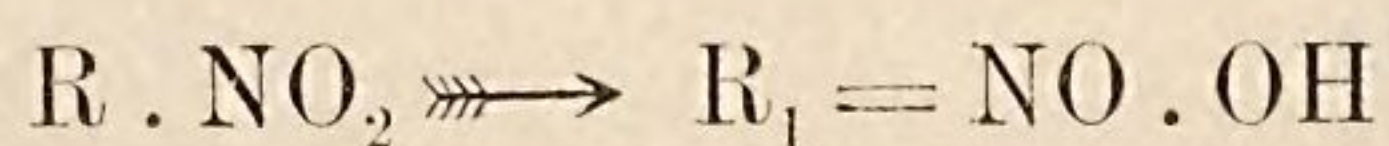
Es ist seit lange bekannt, dass einige an sich völlig farblose oder kaum gefärbte Körper die auffallende Eigenthümlichkeit zeigen sich in Alkalien mit intensiver Färbung zu Salzen zu lösen, welche beim Ansäuern die farblosen Muttersubstanzen augenblicklich regeneriren. Unter den bekanntesten Beispielen nenne ich hier das Phenolphthalein, dessen Farbenänderung ja bei Titrationsen verwehrt wird. Bei der Bildung dieser intensiv gefärbten Salze nimmt man bekanntermassen aus chemischen Gründen an, dass eine Aufspaltung des Phtaleins unter gleichzeitiger Umlagerung des einen Phenolrestes zu der *chromoforen* Chinonconstitution stattfindet und zwar im Sinne der Gleichung



eine Umlagerung, welche ja der bei der Fuchsinbildung analog ist. Aber bei einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche solche eigenthümliche Farbenercheinungen zeigen, hat man sich ohne weiteres damit begnügt den Salzen die-

selbe Constitution zuzuertheilen als den farblosen Mutter-substanzen, eine Annahme, welche von vornherein als sehr unzutreffend anzusehen ist, aber wohl darauf beruht, dass im allgemeinen die disponiblen Methoden einfach versagen bei den Versuchen eine Umlagerung zu constatiren, und natürlicherweise um so mehr es nicht gestatten die anzunehmende neue Constitution direct festzustellen. Das letztere bleibt unter allen Umständen eine schwierige und nur unter ganz günstigen Bedingungen gelingende Sache, wie es im allgemeinen bei den Tautomerieerscheinungen der Fall ist; jedoch lässt sich in den meisten Fällen mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit eine von den möglichen Umlagerungsformeln als die unter den gegebenen Verhältnissen richtigste characterisiren.

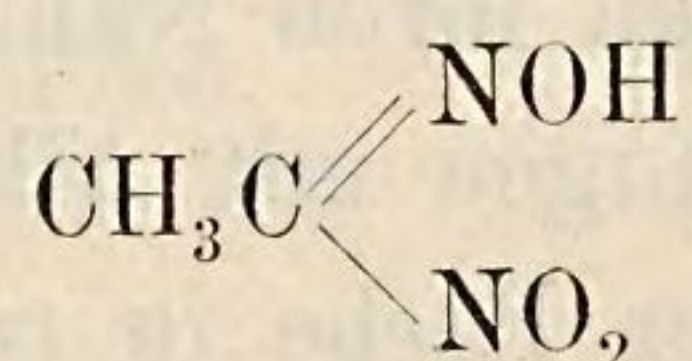
In letzterer Zeit sind solche labile Verhältnisse von HANTZSCH und seinen Schülern in theilweise noch nicht publicirten Arbeiten untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass mit Verwendung der eleganten physico-chemischen Methoden manche Reactionen, welche sich sonst allem Untersuchen entzogen haben sich nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ haben verfolgen lassen. So sind zum Beispiel bei der Salzbildung der aliphatischen Nitro-körper auf diese Weise gezeigt worden, dass das Metallatom nicht bei dem Kohlenstoff eintritt, sondern dass eine Umlagerung zu einem Isonitrokörper im Sinne der Gleichung



stattfindet. Währenddem nämlich die freien echten Nitro-körper, welche farblos sind, keine Leitfähigkeit zeigen und somit *keine wirklichen Säuren* sind, geben dieselben scharf *gelbgefärbte* nicht *hydrolysirte* Salze, welche bisweilen unter quantitativ zu verfolgendem *langsamem* Neutralisationsvor-

gang entstehen, und aus welchen unter Umständen die freie Isonitroverbindung durch Säurezusatz bei tiefer Temperatur (bei gewöhnlicher Temperatur geht die Umlagerung zu rasch um verfolgt werden zu können) in Freiheit gesetzt werden kann und sich durch die grosse, eine starke Säure kennzeichnende *allmählich* auf 0 zurücksinkende elektrische Leitfähigkeit characterisirt. Solchen Körpern, welche an und für sich keine Säuren sind, jedoch aber unter Einfluss von Alkalien oder Lösungsmitteln zu solchen umgelagert werden, hat HANTZSCH den bezeichnenden Namen *Pseudo-säuren* gegeben. Bemerkenswerth und eigenthümlich ist, das in manchen Fällen Ammoniak nicht die träge geschehende Umlagerung zu Stande bringen kann, und dass diese "Säuren" also keine Ammoniaksalze direct bilden können, währenddem dagegen schon das Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser, mit oder ohne Hilfe von Temperaturerhöhung bei vielen Körpern — speciell bei den in dieser Arbeit näher zu behandelnden — die Constitutionsänderung vollbringt, eine Erscheinung, welche gewissermassen ein Mass der vorhandenen Labilität ist.

Bei der von V. MEYER¹ entdeckten Aethylnitrolsäure



haben HANTZSCH und GRAUL² neulich sehr eigenthümliche und bemerkenswerthe Umlagerungserscheinungen bei Salzbildung constatirt: dieser völlig farblose kaum als Säure zu bezeichnende Körper liefert zum Beispiel sehr scharf gefärbte auch in festem Zustande rothe Salze, welche kaum constatirbar hydrolytisch gespalten sind, und welche also viel stärkere

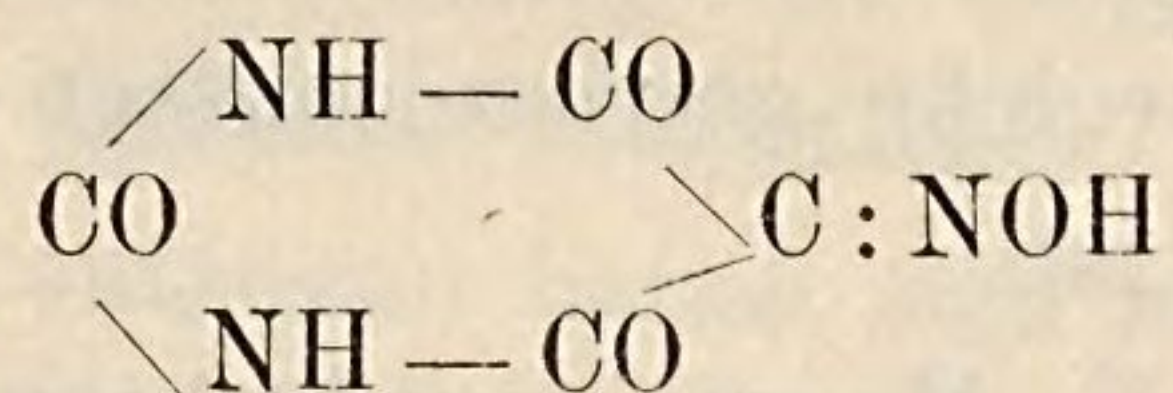
¹ Ann. 175.88; 180, 170.

² Ber. 31.2854.

negative Ionen als die ursprüngliche Nitrolsäure enthalten müssen. In dem Folgenden werde ich oft Gelegenheit finden Vergleiche zwischen den von mir gefundenen Thatsachen und denen bei der Nitrolsäure anzustellen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen, welche ich, weil die zu diesem Gebiete gehörigen Arbeiten noch nicht abgeschlossen oder publicirt sind, angeführt habe, gehe ich zur speciellen Erörterung der innerhalb meiner Arbeit fallenden Thatsachen über.

In der Literatur findet man vielfach angegeben, dass farblose Körper mit Alkalien intensiv rothe bezw. violette Färbungen zeigen, eine Eigenschaft, welche obgleich eigenthümlich oft nur nebenbei bemerkt ist und bisweilen, obgleich existirend, sogar nicht erwähnt worden ist. Das älteste Beispiel, dass eine solche der aliphatischen Reihe angehörige Substanz diese Eigenschaft zeigt, bietet wohl die von v. BAEYER¹ entdeckte Violursäure oder Isonitrosobarbitursäure, wie die Formel andeutet,



und die diesem Verhalten ihren Namen verdankt. Sie bildet nicht nur violette Lösungen mit Alkalien sondern löst sich auch mit scharf violetter Farbe in reinem Wasser. Weiter ist bei den Methyl-² und Phenylloximidoisoxazolonen³ bei verschiedenen Pyrazolonoximen⁴ bei Nitrosothiohydantoin⁵, welche alle farblose bis gelbliche Körper sind, intensive

¹ Ann. 127.207.

² Ceresole und Koeckert. Ber. 17.821, Nussberger Ber. 25.2142.

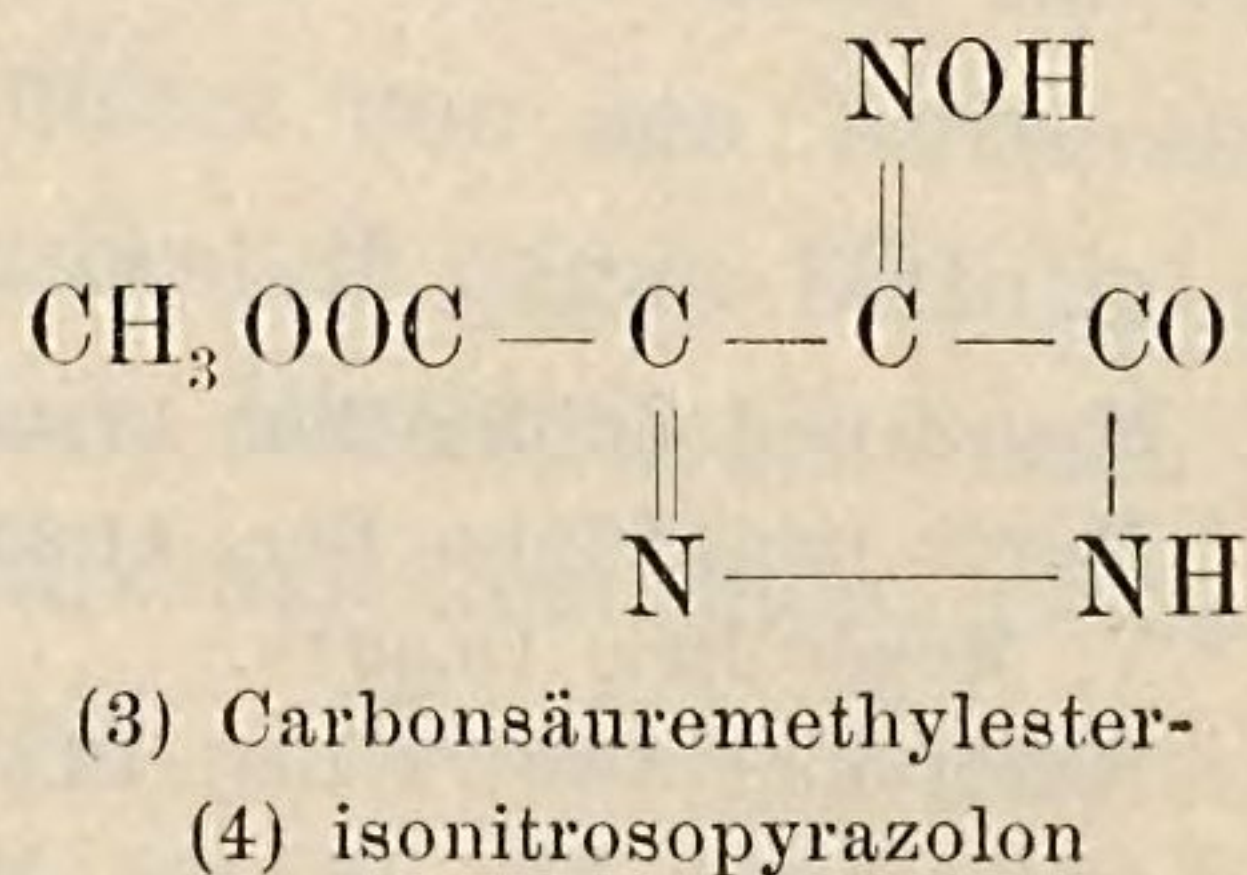
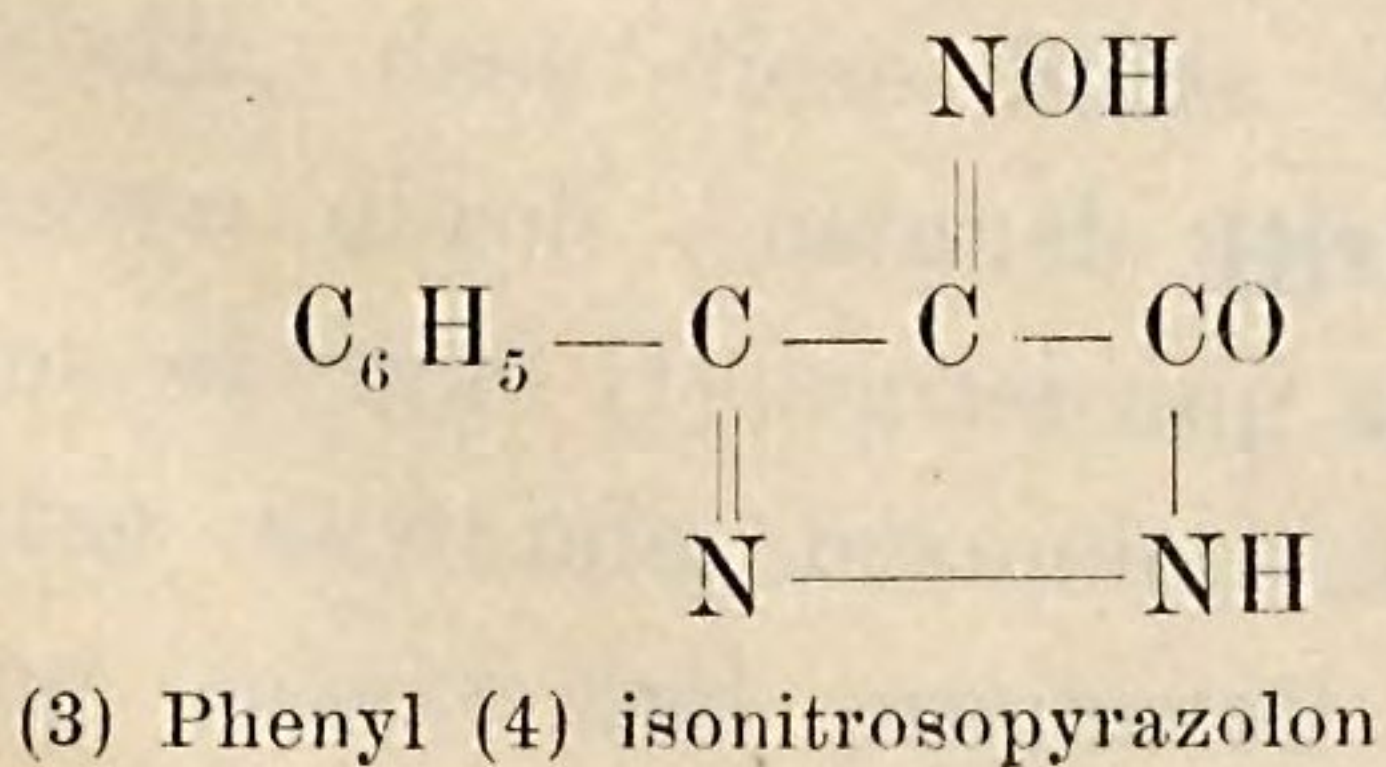
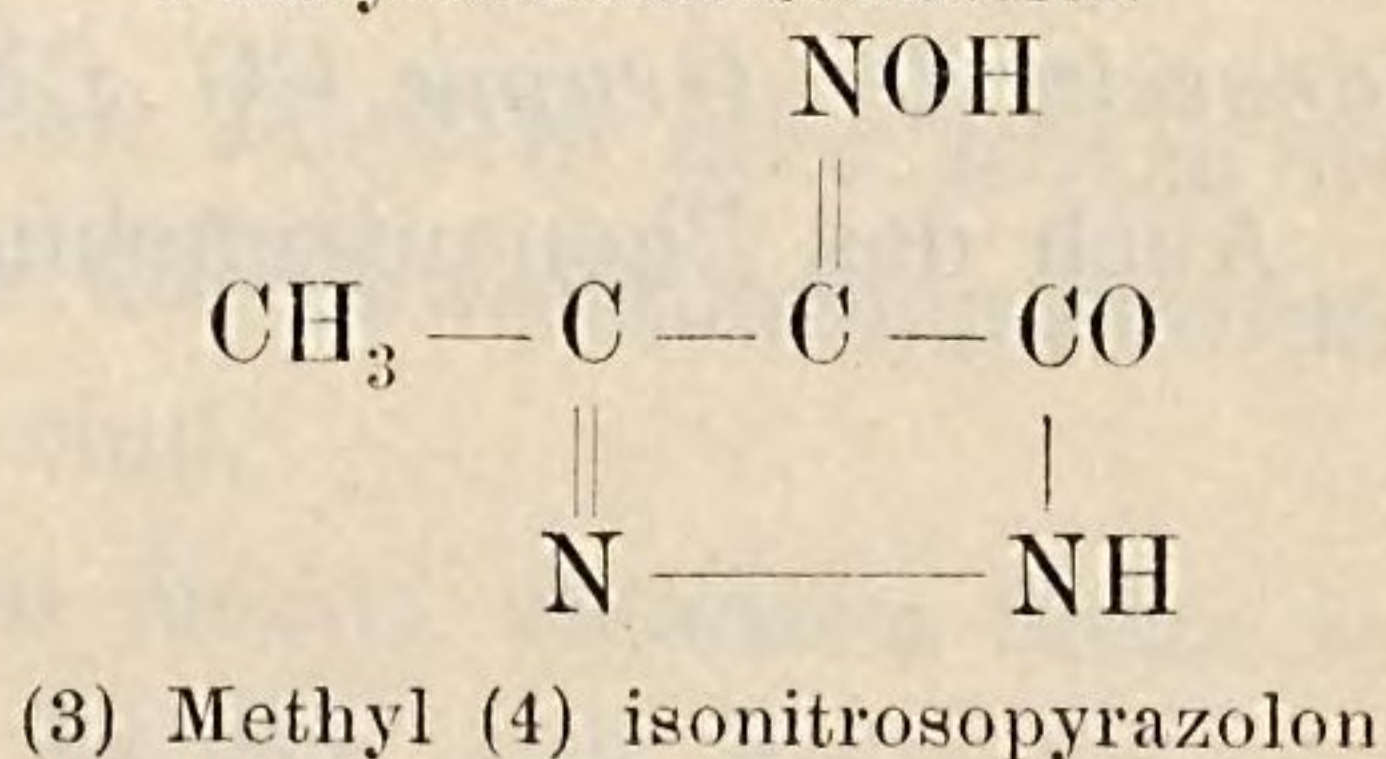
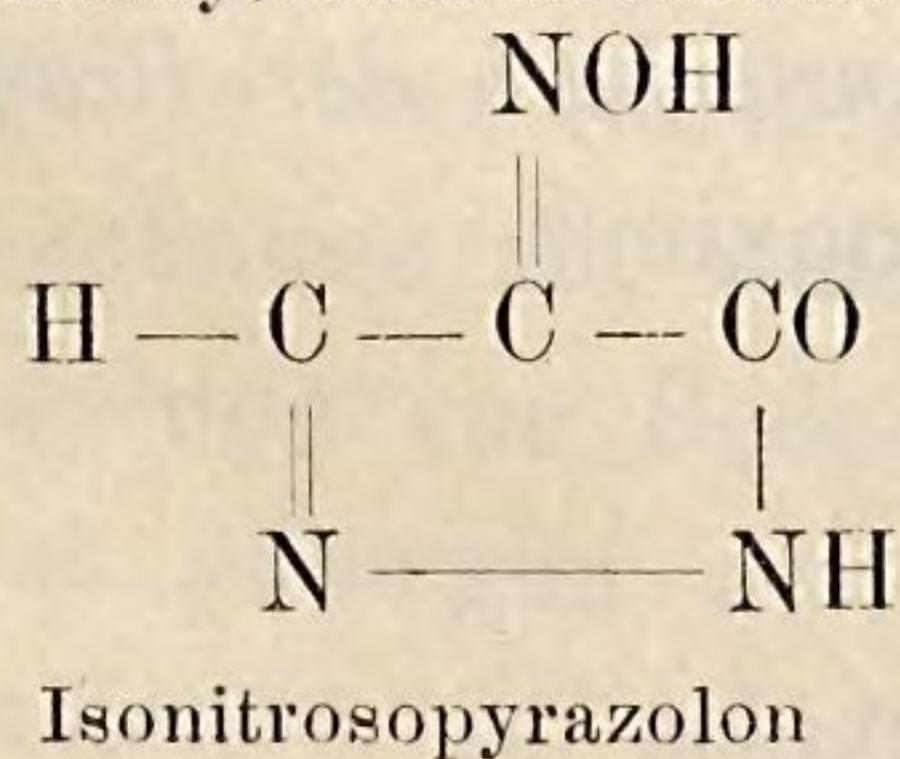
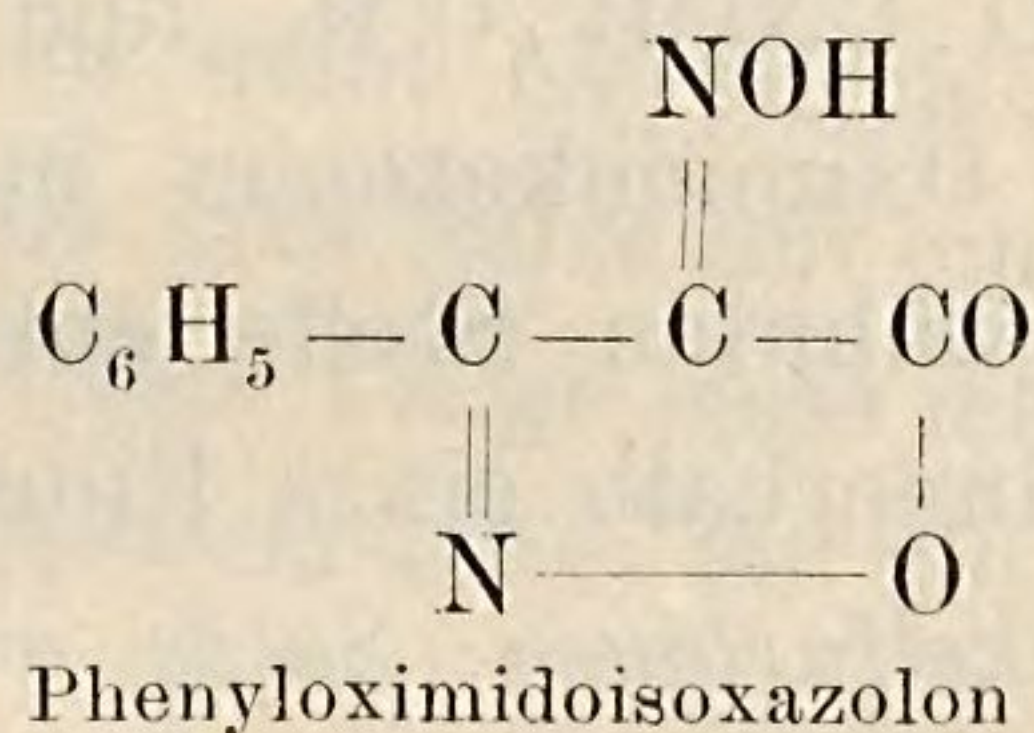
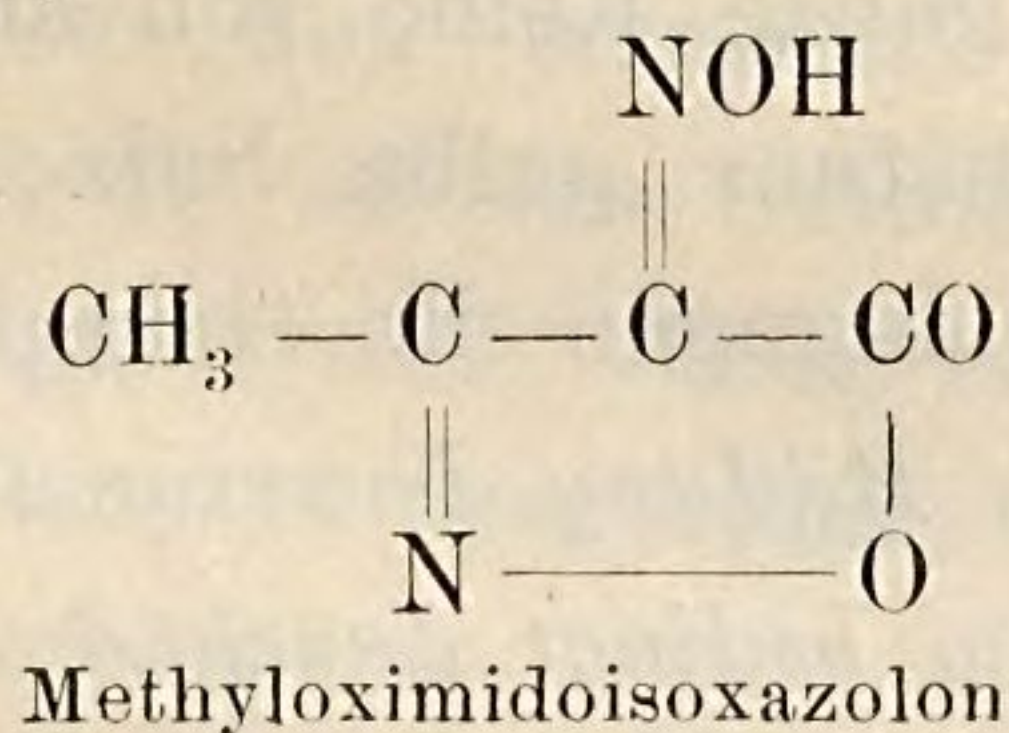
³ Nussberger Ber. 25 2142.

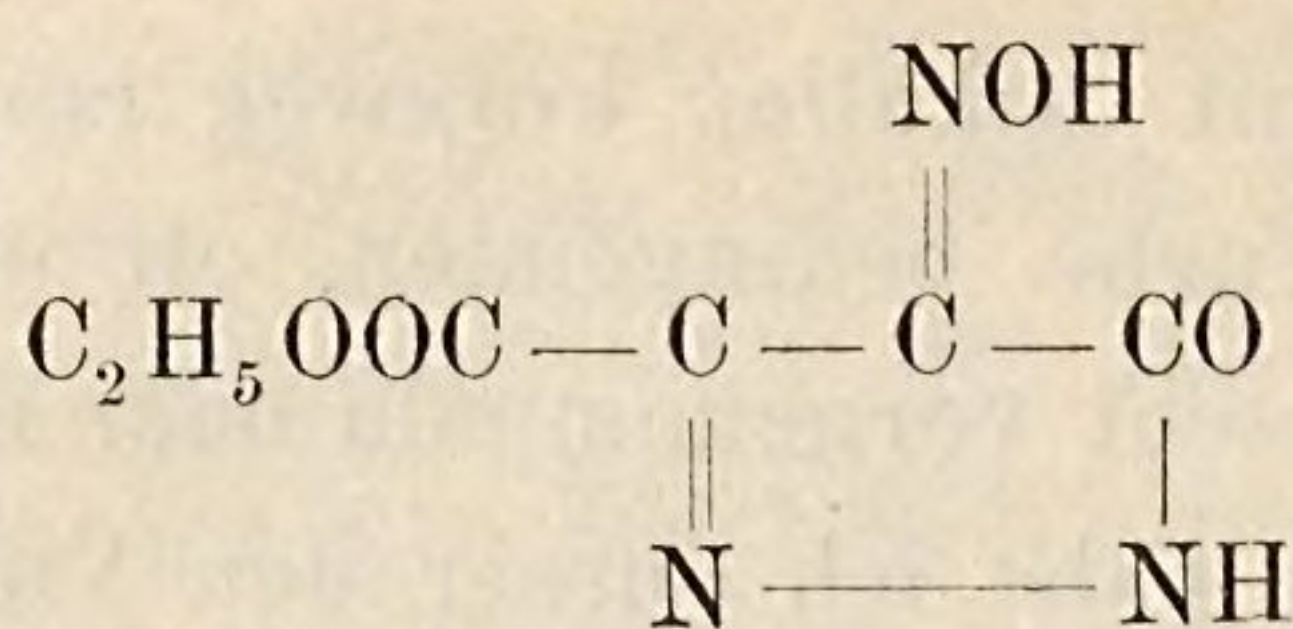
⁴ Rothenburg. Dissertation. Kiel 1892, J. Pr. Ch. 51.43, 50.228, Ber. 26.1723, Curtius und Jay J. Pr. Ch. 38.121.

⁵ R. Maly. Ber. 12.967.

Roth- bzw. Violettfröbung mit Alkalien kurzweg constatirt. Die Isolirung der die Farbe bedingenden, oft unbeständigen Salze ist entweder nicht vorgenommen oder misslungen. Von diesen Körpern habe ich ausser der Violursäure auch die Methyl- und Phenylloximidooxazolonen, welche mir zuerst aufgefallen sind, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen um die Beziehungen zwischen den farblosen Muttersubstanzen und den farbigen Salzen näher zu studieren und die bei der Salzbildung zweifellos eintretende Atomverschiebung festzustellen. Die Bestätigung dafür wird in dieser Abhandlung gebracht.

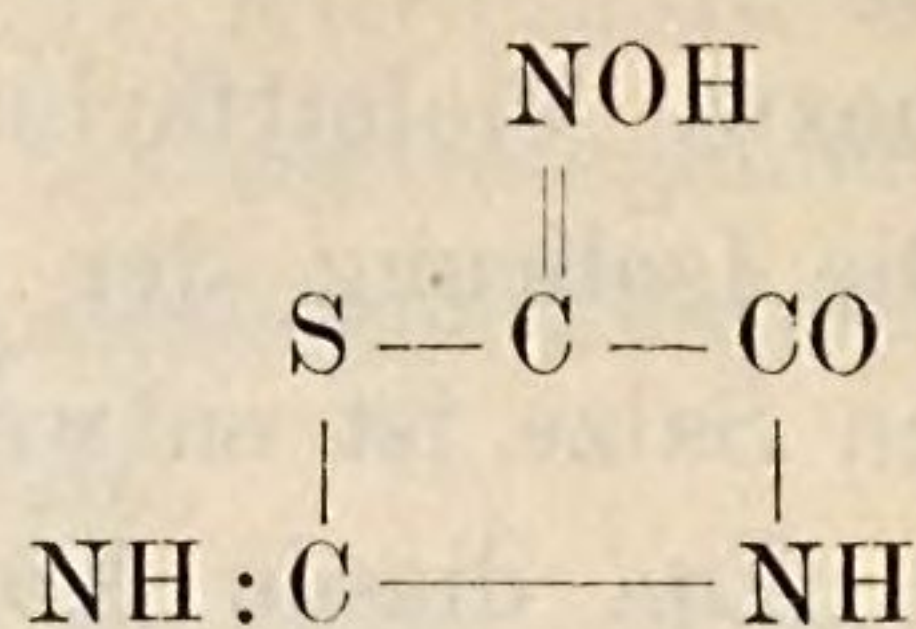
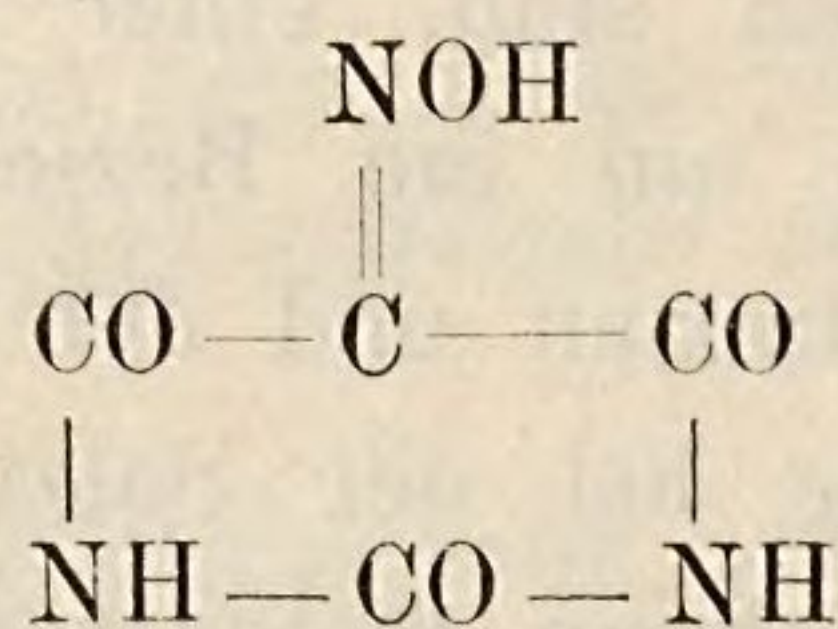
Zuerst möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass alle diese Körper, welche die eigenthümlichen farbigen Salze bilden, α -Oximidoketone sind und die gemeinsame Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ enthalten, was leicht ersichtlich ist, wenn man die Formeln in geeigneter Weise schreibt, etwa folgendermassen:





(3) Carbonsäureäthylester-

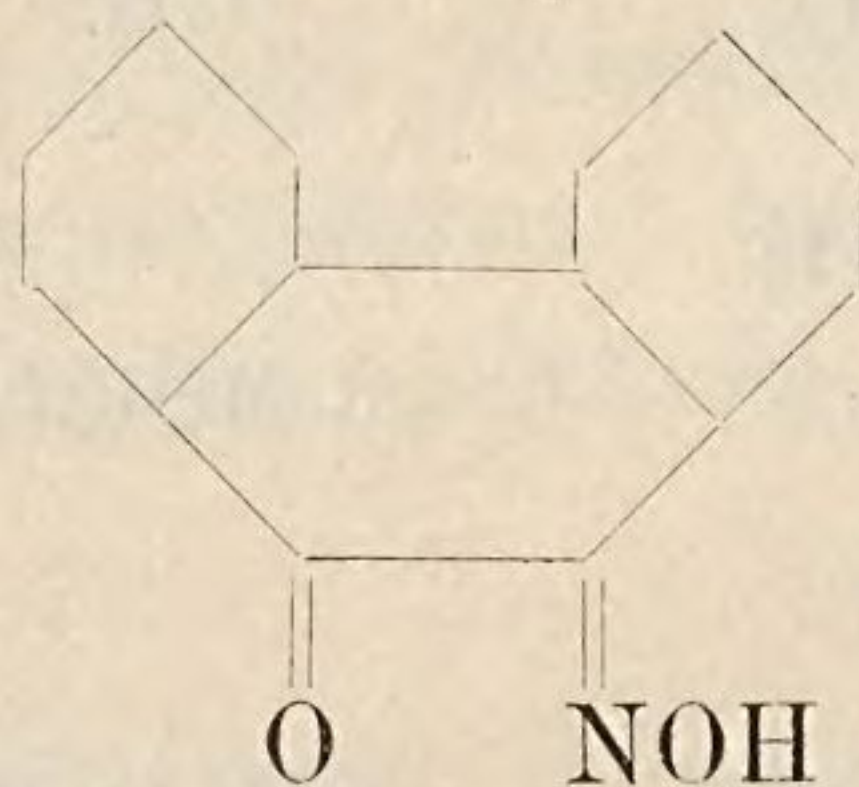
(4) isonitrosopyrazolon

Isonitrosothiohy-
dantoin

Violursäure

Ohne allen Zweifel ist also die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ für die Bildung der dunkelgefärbten Salze bedingend, aber die bloße Anwesenheit derselben scheint nicht einfach zu genügen. So liefern zum Beispiel Isonitrosoacetone¹ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNOH}$, Isonitrosomethyläthylketone² $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNOH}$, Isonitrosoacetessigester³ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Benzilmonoxim⁴ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und eine ganze Reihe von anderen offenen Oximidoketonen nur höchstens gelbe Salze. Die oben erwähnten Stoffe enthalten dagegen die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ innerhalb eines Ringes: die Bildung derartigen intensiv dunkelfarbigen Salze wird also bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ innerhalb des Ringes.

Auch das Phenantrenchinonmonoxim⁵

¹ Meyer und Züblin Ber. 11.695,² Meyer und Züblin Ber. 11.332.³ V. Meyer Ber. 10.2076.⁴ Meyer und Auwers Ber. 12.540.⁵ Goldschmidt Ber. 16.2178, Meyer und Auwers Ber. 22.1989.

gehört im Gegensatz zum Benzilmonoxim insofern hieher, als es ebenfalls intensiv farbige (allerdings dunkelgrüne) alkalische Lösungen erzeugt. Die Annahme, dass diese intensiv farbige Salze derselben Constitution entsprechen wie die farblosen oder gelblichen Muttersubstanzen ist ja an und für sich sehr unwahrscheinlich. Dann ist es nicht nur wahrscheinlicher, sondern von vornherein gerade zu sicher, dass bei der Salzbildung eine Atomverschiebung eben *innerhalb dieser gemeinsamen Gruppe*, $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$, *unter Bildung eines chromophoren Complexes* stattfindet, für welche Annahme ich in dem folgenden weitere Stützen bringen wird. Danach sind die hier erwähnten Körper keine wirkliche Säuren, sondern vielmehr *Pseudosäuren*, welche jedoch ungemein leicht in wirkliche ziemlich starke Säuren umgelagert werden können, die Violursäure zum Beispiel in rein wässriger Lösung unter Bildung von den farbigen Ionen, was man eine *Ionisationsisomerie* nennen könnte, wovon mehr unten.

Es sei hier bemerkt, dass ich nicht hierdurch sagen will, dass die offenen Oximidoketone ihre Salze auf einfache und völlig normale Weise bilden. Diese Frage lasse ich vorläufig offen und beschränke meine Speculationen auf die ringförmigen Körper.

Ich führe hier im allgemeinen Theil in aller Kürze die Versuchsergebnisse an, welche für die Beweisführung betreffs der Umlagerung von Bedeutung sind.

Es ist gelungen die rothen bzw. violetten Salze in freiem Zustande zu erhalten. Es hat sich dann herausgestellt, dass diese Salze sich direct von den Muttersubstanzen durch Austausch von Wasserstoff gegen Metallatom ohne etwaige Hydratisirung ableiten. Dieselben sind auch im festen Zustande, besonders das Salz aus der Phenylverbindung scharf und prachtvoll gefärbt. Sie sind relativ be-

ständig und lassen sich sehr gut betreffs ihrer Leitfähigkeit untersuchen; dabei stellt sich heraus, dass *eine hydrolytische Spaltung nicht vorliegt*, constatirt sowohl durch die normale Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung als auch durch die Abwesenheit alkalischer Reaction. Dies ist bemerkenswerth, wenn man bedenkt, dass die Muttersubstanzen Oxime sind, welche, wie bekannt, *als solche* äusserst schwache Säuren sind, wobei nur auf die Nitrolsäure hingewiesen zu werden braucht, welche trotz der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe nur ungefähr doppelt so gut als das reinste Leitfähigkeitswasser die Elektrizität leitet und also den Namen Säure kaum verdient. Die Salzen werden weder durch Kohlensäure *noch durch Essigsäure* zersetzt, was auch die Anwesenheit von neuen viel stärker negativen Ionen in den Salzen anzeigt. Mit Mineralsäuren werden die Muttersubstanzen aus den farbigen Salzlösungen unter Entfärbung sofort regenerirt.

Durch die nähere Untersuchung von der Violursäure und den Oxazolonen in Lösungen haben sich sehr bemerkenswerthe und für Umlagerungen sprechende Thatsachen ergeben. Ich habe nämlich constatirt, nicht nur dass die Oxazolone sich wie die Violursäure in Wasser farbig (und zwar rosa) auflösen, was früher übersehen worden ist, sondern auch dass die Farbe der Lösungen *aller* dieser Körper sich mit der Temperatur dermassen ändert, *dass sie bei 0° viel schwächer resp. fast farblos wird, dagegen bei höherer Temperatur noch schärfer hervortritt*; dass hier nicht etwa eine Zersetzung der Grund sein kann, zeigt die mögliche Wiederholung des Experiments mit derselben Lösung. Wenn nun auch nach OSTWALD und WAGNER¹ die Bildung der farbigen Lösungen und farbigen Salze der Violursäure darauf

¹ Zeitschr. Ph. Ch. 12.314.

zurückzuführen ist und einwurfsfrei gegenüber MAGNANINI¹ bewiesen ist, dass aus den farblosen undissociirten Substanzen farbige Ionen entstehen, so kann doch die Ionisirung nicht die einzige Ursache dieser Erscheinung sein, denn es wäre dann nicht einzusehen, warum die Alkalisalze in wasserfreiem Zustande im Gegensatz zu den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen farbig bleiben, während letztere farblos sind; weiter sind auch die zu dieser Beweisführung neu dargestellten, bisher unbekannten echten Methylester der Violursäure und der Oximidooxazolone mit der Gruppe $\text{CNOCH}_3 \cdot \text{CO}$ farblos oder höchstens gelblich, also von den Salzen verschieden und den ursprünglichen Verbindungen analog. Wollte man also annehmen, dass die unveränderte Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ resp. $\text{CO} \cdot \text{CNOCH}_3$, welche in den farblosen freien Oximidoketonen und ihren Estern vorhanden ist, auch in den farbigen Salzen gemäss der Constitutionsformel $\text{CO} \cdot \text{CNOMe}$ vorhanden sei, so würde man zu dem Widerspruch gelangen, dass der blosse Eintritt eines Alkalimetalls statt Wasserstoffs oder Alkyls zur Erzeugung einer farbigen Verbindung genüge. Thatsächlich bilden aber alle farblose Wasserstoffverbindungen in allen denjenigen Fällen farblose Alkalisalze, in denen die Constitution nicht geändert wird; anderseits ist bereits nachgewiesen, dass farblose Wasserstoffverbindungen (bei Phenolphthalein) nur dann farbige Alkalisalze bilden, wenn sich gleichzeitig die Constitution ändert, was auch für die Nitrolsäuren kürzlich von HANTZSCH und GRAUL² bewiesen wurde. Deshalb wird auch die Bildung der farbigen Ionen und Salze aus Oximidoketonen nicht nur physicochemisch schlechthin durch einfache Ionenbildung, sondern gleichzeitig rein chemisch dadurch erklärt, dass sich

¹ Zeitschr. Ph. Ch. 12.

² l. c.

aus den farblosen Wasserstoffverbindungen *Ionen von anderer Constitution bilden*. Das heisst mit anderen Worten: die betreffenden farblosen α -Oximidoketone und die Violursäure sind eben so genannte *Pseudosäuren*, welche sich nur unter Atomverschiebung ionisiren, und deren Salze danach auch in undissociirtem Zustande eine andere Constitution besitzen als die ursprünglichen Pseudosäuren selbst. Für den vorliegenden speciellen Fall heisst das wiederum: die in einem Ring befindliche Gruppe CNOH.CO muss durch Atomverschiebung Ionen eines stärker sauren, salzbildenden, chromophoren Complexes bilden, dessen Atomgruppierung in den Alkalisalzen auch in festem Zustande fixirt wird.

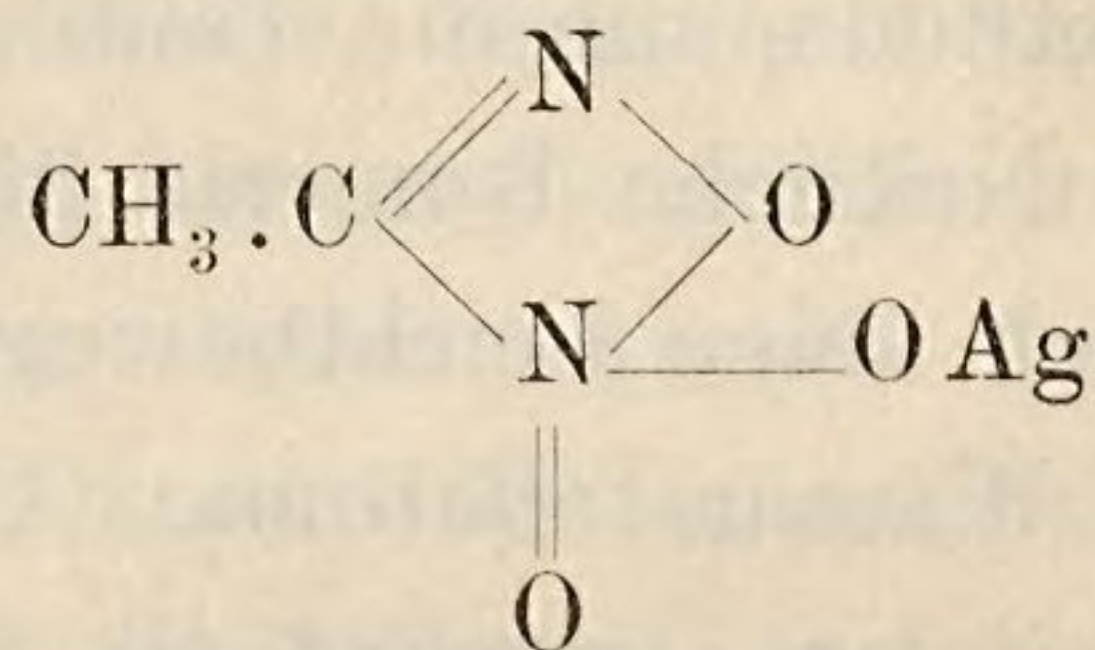
Das Verhalten dieser Körper in wässriger Lösung bietet somit ein Beispiel von Ionisationsisomerie oder vielmehr von typischer *Ionisationstautomerie*, denn das Wechseln der Farbenintensität ist nicht anders zu erklären, als dass die farblosen Muttersubstanzen mit steigender Temperatur, durch Verschiebung des beweglichen Wasserstoffatoms in der Oximgruppe, auf irgend welche, später näher zu besprechende Weise, in die bevorzugte tautomere farbige, auch in den Salzen befindliche Modification unter gleichzeitiger Ionisation übergehen, um wiederum bei fallender Temperatur sich in die farblosen, kaum dissociirten echten Oxime zurückzuverwandeln. Bei einer gewissen Temperatur und Verdünnung muss also ein gewisser bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Modificationen vorhanden sein. Verhindert man dagegen auf irgend welche Weise die Dissociation, zum Beispiel durch Lösung in indifferenten Lösungsmitteln, zum Beispiel Äther und Alkohol, so zeigt sich gar nichts von den erwähnten Tautomerierscheinungen; man erhält einfach, je nach der Farbe der Körper in festem Zustande, farblose oder gelbliche Lösungen, welche keine Ände-

rung der Farbe mit der Temperatur zeigen. Ebenso durch Zusatz von Säuren zu den farbigen wässrigen Lösungen werden dieselben, wie zu erwarten, zufolge der Zurückdrängung der Dissociation und gleichzeitiger Umlagerung, allmählich entfärbt und zwar durch die starken Säuren schneller als durch die schwachen, wie ich quantitativ nachgewiesen habe. Aus demselben Grunde werden die wässrigen Lösungen auch durch Alkoholzusatz farblos, bezw. gelblich, ebenso wie bei den alkoholischen Lösungen durch Zufügen von Wasser die violette Färbung zum Vorschein kommt.

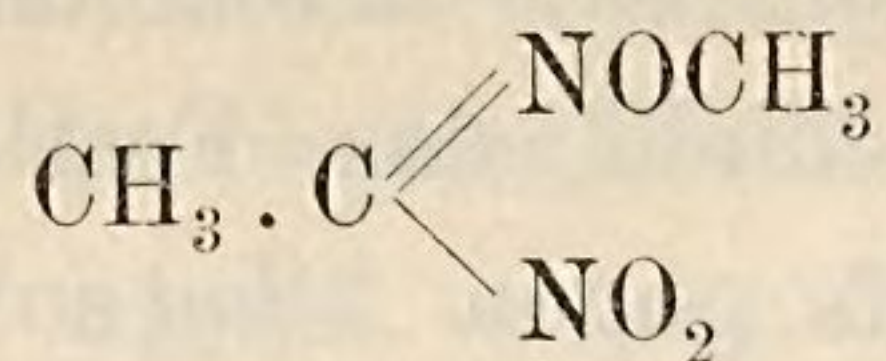
Eine andere Methode, um die Tautomerie verschwinden zu lassen bezw. in wirkliche Isomerie überzuführen, ist die Festlegung des durch seine Leichtbeweglichkeit die Tautomerie bedingenden Wasserstoffatoms. Geschieht dies Fixiren durch *ein Metallatom*, so wird die farbige Modification bevorzugt und stabil, und man erhält die *sowohl in festem Zustande als in wässrigen oder alkoholischen Lösungen* dunkel gefärbten Salze; geschieht das Festlegen dagegen durch Ersatz des Wasserstoffs gegen *Alkyl* so resultiren die den farblosen Muttersubstanzen entsprechenden Ester (mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOCH}_3$), die auch keine Tautomerieerscheinungen mehr zeigen, denn sie lösen sich mit derselben von der Temperatur *völlig unabhängigen Farbe* (gelblich resp. farblos) *in sowohl Alkohol, Wasser und Alkalien*.

Es kommt vielleicht etwas eigenthümlich vor, dass diese Ester, welche aus den farbigen Silbersalzen dargestellt sind, nicht der farbigen Constitution entsprechen. Man hätte sogar erwarten können Ester von beiden Modificationen erhalten zu können, was doch nicht constatirt worden ist. Ich wage nämlich kaum hier die Vermuthung auszusprechen, dass die bei der Esterificirung der Oxazolone in grösster Menge auftretenden scharf grünen Oele, welche sich ihrer

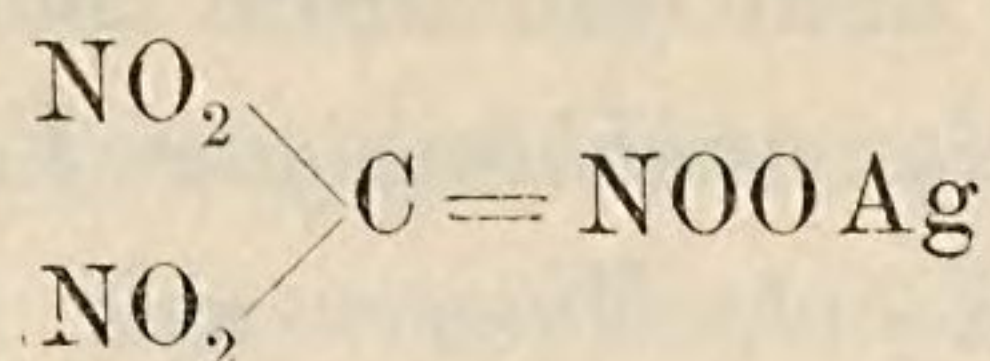
Zersetzlichkeit wegen einer Untersuchung, trotz aller Mühe, entzogen haben, und der, bei der Violursäure entsprechend auftretende, rothviolette, sich leicht verfärbende Körper die möglichen Isomeren seien, obgleich ja es nicht unmöglich wäre. Übrigens scheint im allgemeinen eine Tendenz vorzuliegen, dass die Ester der Constitution der freien Wasserstoffverbindungen entsprechen, wie die Arbeiten von HANTZSCH und GRAUL¹ und HANTZSCH und RINCKENBRGER² bei resp. den Nitrolsäuren und den Nitrokörpern zeigen. Aus dem farbigen Silbersalz der Aethylnitrolsäure



entsteht mit Jodmethyl der Methylester



welcher der freien Nitrolsäure als Nitroaldoxim entspricht, und aus Isotrinitromethansilber



das normale Trinitroaethan: $\text{CH}_3 \text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

hat mir bei den hier behandelten Körpern besonders gute Dienste geliefert, indem ich dadurch gute quantitative Belege zu den früher besprochenen, durch Farbenänderungen charak-

¹ l. c.

² Nocht nicht publ.

terisirten, in Lösungen vor sich gehenden Umlagerungen erhalten habe.

Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass die stark gefärbten Alkalisalze weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure zersetzbar sind, was als ein sehr auffallender Widerspruch betrachtet werden müsste, wenn man die kaum als Säuren zu betrachtenden Oxime als wirkliche Muttersubstanzen der Salze ansieht. Nach meinen Entwicklungen wird ja dieser Widerspruch sofort beseitigt, weil ich annehme, dass die Salze von einer anderen Säure herkommen, welche übrigens sogar schon durch Lösung der Muttersubstanzen in Wasser und die dadurch erzielte theilweise Umlagerung entsteht, und sich sowohl durch ihre Farbe als durch ihren ausgesprochenen *negativen Charakter* kennzeichnet. Somit müssen diese farbigen Lösungen *nicht nur eine ziemlich beträchtliche Leitfähigkeit zeigen, sondern diese Leitfähigkeit muss auch abnorm mit der Temperatur wachsen*, weil die Farbenintensität, und sodann auch die Anzahl der neuen Ionen, bei steigender Temperatur rasch zunimmt. Aus den Untersuchungen von JAHN¹ und EULER² geht dagegen hervor, dass der Dissoziationsgrad und, also auch die Dissociationsconstante, von der Temperatur so gut wie *unabhängig* oder sehr wenig abhängig ist, wenn die Temperaturerhöhung nicht zu gross ist (von 0° bis 30° à 40°). Die Variationen sind nur einige Procente. Zwar tritt bei sehr hohen Temperaturen wie bei 99°, wo SCHALLER³ neulich Untersuchungen gemacht hat, Änderung ein, und zwar ein *Zurückgang*, in den genannten Grössen. Die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, wel-

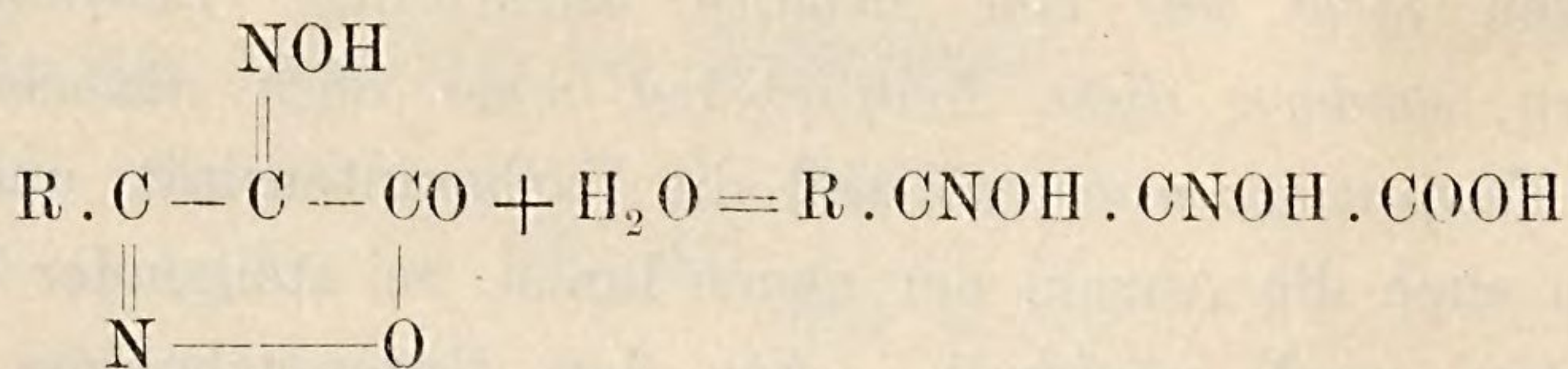
¹ Zeitschr. Ph. Ch. 16.88.

² Zeitschr. Ph. Ch. 21.257.

³ Zeitschr. Ph. Ch. 25.497.

che für alle schwachen Säuren sehr nahe gleich gross sind — 0.015 auf μ_{25° , 0.030 auf μ_0 bezogen — *sinken* langsam mit der Temperaturerhöhung bei schwachen Säuren, wie ARRHENIUS¹ gezeigt hat. Bei den hier untersuchten Körpern wäre alles aus gegebenen Gründen umgekehrt zu erwarten: *abnorm wachsende Dissociationsgrade und Affinitätsconstanten und stark steigende Temperaturcoefficienten*. Wie aus den gefundenen und unten zusammengestellten Ziffern hervorgeht, ist das alles als völlig zutreffend gefunden, und somit ein guter quantitativer Beweis für die Richtigkeit der vorher gemachten Annahmen gebracht.

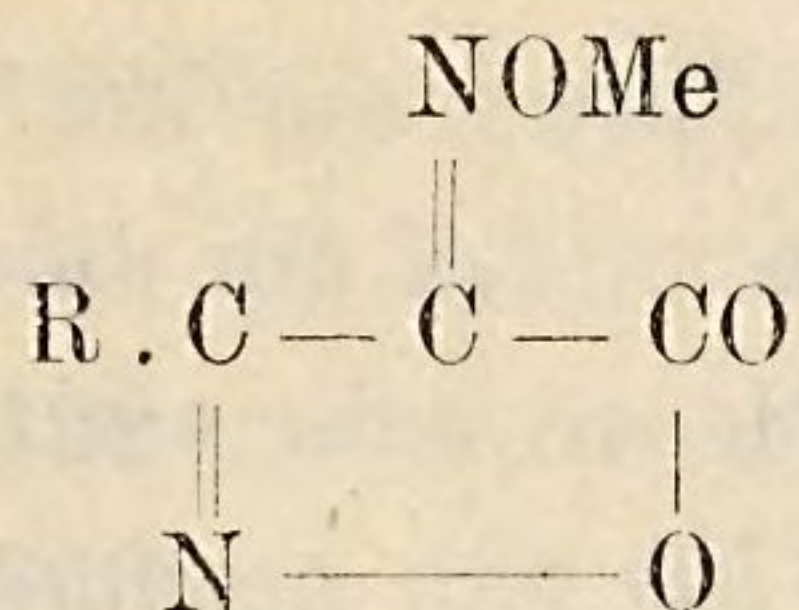
Zwar stellten sich bei den Oxazolonen einige experimentelle Schwierigkeiten ein, indem es sich zeigte, dass dieselben in wässriger Lösung eine Aufspaltung im Sinne der Gleichung



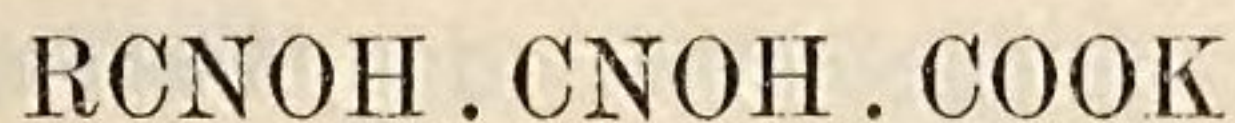
erleiden. Bei dem Methyloximidooxazon liessen sich indessen immerhin durch Extrapolationen verwendbare Ziffern erhalten. Die nähere Erörterung der Aufspaltung ist im experimentellen Theil genügend ausgeführt, so dass ich diese hier übergehen kann; doch sei hier bemerkt, dass eben in dieser Aufbrechungserscheinung die Ursache der über diese Körper und ihre Derivate von den verschiedenen Verfassern gegebenen wechselnden Angaben zu suchen ist.

Ich will hier zuerst bemerken, dass die so constant bleibende Leitfähigkeit und Farbe der Salze in Lösung sich nicht mit der Formel

¹ Zeitschr. Ph. Ch. 4.101.



gut vereinigen lässt, denn es liegt ja dann kein Grund vor, dass die Aufspaltung nicht wie bei den freien Oxazolonen vor sich gehen sollte, was sich sowohl in der Leitfähigkeit als in dem Entfärben zeigen müsste. Die Salze der offenen Glyoximcarbonsäure sind nämlich *farblos*, und es wäre übrigens höchst unwahrscheinlich anzunehmen, dass die so entstehende Verbindung



völlig dieselbe Leitfähigkeit als das oben angeführte Salz zeigen könnte. Diese Thatsache ist auch ein Beweis, dass eine Umlagerung bei der Salzbildung wirklich eintritt.

Ich theile jetzt die Zusammenstellung der erhaltenen Leitfähigkeitszahlen für das Oxazon und die Violursäure mit, und füge auch zum Vergleich einige vor mir ermittelte Werthe für Lävulinsäure¹, welche bei gewöhnlicher Temperatur von ungefähr derselben Stärke ist.

μ = Molekulare Leitfähigkeit; v = Verdünnung

Temp.	Leitfähigkeiten		
	Oxazon	Violursäure	Lävulinsäure
	$v = 32$	$v = 32$	$v = 33.3$
	μ	μ	μ
0°	4.1	4.7	5.8
14° .5		7.8	8.3
25°	11.7	10.4	9.9
35° .5	17.5	13.3	11.5
54° .1		18.8	13.3

¹ Die Säure war nicht besonders gereinigt.

	$v = \infty$	$v = \infty$	$v = \infty$
Temp.	μ	μ	μ
0°	221	221	219
25°	357	357	355
35° .5	414	414	412

Temperaturcoefficienten (C)

auf μ_0 bezogen: $C = \frac{\mu_t - \mu_0}{\mu_0 \cdot t}$

	Oxazon	Violursäure	Lävulinsäure
	C	C	C
$C_{0^\circ - 14^\circ.5}$		0.0456	0.0297
$C_{0^\circ - 25^\circ}$	0.0742	0.0485	0.0283
$C_{0^\circ - 35^\circ.5}$	0.1060	0.0516	0.0277
$C_{0^\circ - 54^\circ.1}$		0.0555	0.0249

Dissociationsgrade $m = \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$

	Oxazon	Violursäure	Lävulinsäure
Temp.	m	m	m
0°	0.0186	0.0213	0.0265
25°	0.0228	0.0291	0.0281
35° .5	0.0423	0.0321	0.0279

Dissociationsconstante ($K = 100 k$)

$$k = \frac{\mu_0^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_0)v}$$

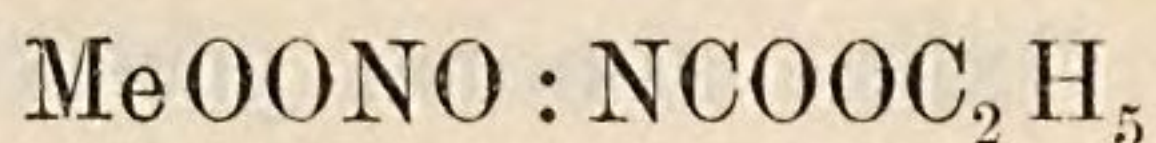
	Oxazon	Violursäure	Lävulinsäure
Temp.	K	K	K
0°	0.00080	0.00144	0.00211
25°	0.00347	0.00273	0.00239
35° .5	0.00586	0.00333	0.00229

Schon ein Blick auf die Leitfähigkeitzahlen zeigt sehr gut wie abweichend sich die beiden Pseudosäuren verhalten: nicht nur die für Oxime abnorm grossen Werthe, sondern auch das rapide Anwachsen mit der Temperatur, was noch deutlicher bei den Temperaturcoefficienten zum Vorschein kommt, wenn man einen Vergleich mit dem typischen Rückgang derselben Grösse bei der Lävulinsäure macht. Der Dissociationsgrad und die Dissociationsconstante, welche innerhalb dieses Temperaturinterwalls sich ziemlich wenig ändern sollten, wie bei der normalen Lävulinsäure ersichtlich ist (erst eine kleine Steigerung und dann ein Zurückgang), wachsen im Gegentheil sehr beträchlich; die Dissociationsconstante speciell, welche die Affinität der Säure angiebt, ist bei dem Oxazolon bei $35^{\circ}.5$ circa 7 mal grösser als bei 0° und bei Violursäure circa 2,5 mal grösser, d. h. um mich anders auszudrücken die Säuren sind resp. 7 und 2.5 mal stärker geworden. Dass das Oxazolon eine stärkere Änderung erleiden sollte, steht sehr gut mit den da so viel deutlicher als bei der Violursäure auftretenden Farbenänderungen der Lösungen bei Temperaturvariationen im Einklang.

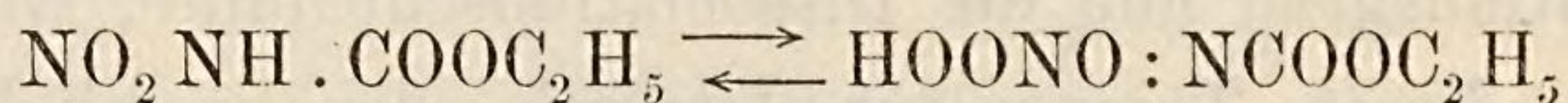
Nach Vollendung dieser Untersuchung wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass solche Abnormitäten in ein Paar Fällen in letzter Zeit beobachtet worden sind¹ und was von besonderem Interesse ist: es handelt sich auch hier um Stickstoffsäuren zum Beispiel Nitrourethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und Nitroharnstoff $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$. Bei der Salzbildung dieser Säuren tritt gewiss nicht das Metall bei den Stickstoffatomen ein, sondern sucht vielmehr die sauerstoffreichere Sphäre der Nitrogruppe auf, indem das Metallatom, wie bei den aliphatischen Nitrokohlenstoffen be-

¹ Baur, Zeitschr. Ph. Ch. 23.409.

wiesen ist, die Isonitroconstitution hervorzwingt, etwa folgender massen bei z. B. Nitrouretan



Die beobachtete Abnormität wäre also völlig zu erwarten und auf eine schon von Wasser bei Temperaturerhöhung hervorgerufene Umlagerung von der Pseudosäure zu der wirklichen salzbildenden Säure im Sinne der Gleichung



zurückzuführen, und bildet somit einen sehr guten Beleg zu den von mir vorgebrachten Thatsachen, wo doch die gleichzeitig eintretenden Farbenänderungen das Phänomen noch augenscheinlicher und widerspruchloser charakterisiren. Man könnte aus diesen Facten den wichtigen allgemeinen Schluss ziehen:

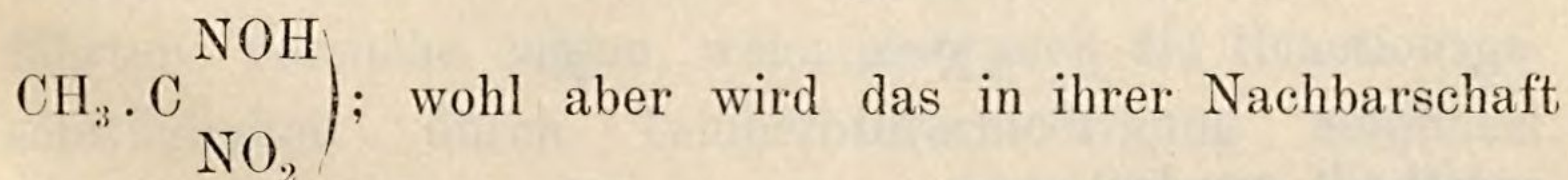
Abnorm mit der Temperatur wachsende Temperaturcoefficienten und Dissociationsconstanten deuten im allgemeinen darauf hin, dass Umlagerungen vor sich gehen.

Dieser Satz ist von Bedeutung eben darum, weil die hier in Betracht kommenden Grössen relativ leicht und mit Genauigkeit zu bestimmen sind, und zugleich ist die Methode nicht auf eine kleine Anzahl von Fällen beschränkt, sondern lässt sich vielmehr ganz im allgemeinen verwenden und gestattet nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Constatirung von den bei der Salzbildung und der Verflüssigung durch Auflösen jedenfalls nicht so selten geschehenden Umlagerungen, welche sich einer Untersuchung durch die nicht so geschmeidigen rein chemischen Methoden im allgemeinen entziehen.

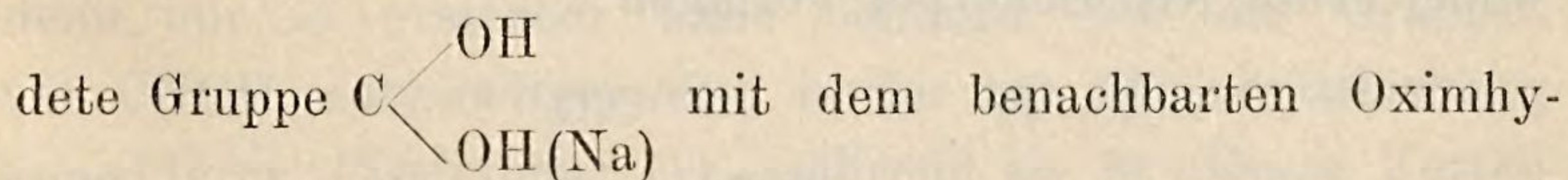
Weil das Beobachtungsmaterial klein ist, habe ich den Satz etwas vorsichtig ausgesprochen. Derselbe dürfte nämlich wohl *nothwendig*, aber nicht unbedingt *hinreichend* sein.

Constitution der Umlagerungsprodukte.

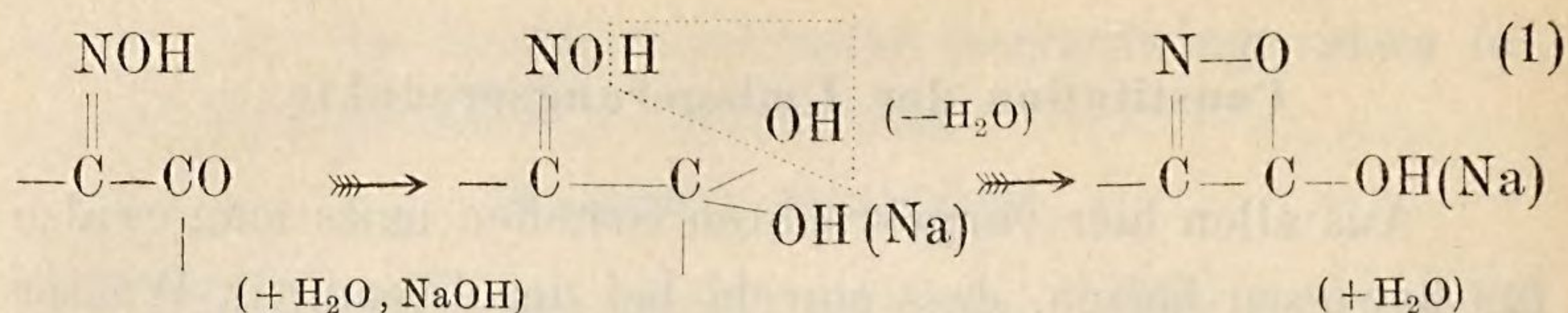
Aus allen hier vorgebrachten Gründen muss man es also für bewiesen halten, dass sowohl bei der Lösung in Wasser als bei der Salzbildung eine neue chromophore Gruppe gebildet wird. Es handelt sich nun darum die wahrscheinliche Constitution dieser Gruppe festzustellen, eine Aufgabe, welche sich natürlicherweise unter den gegebenen labilen Verhältnissen nicht eindeutig mit absoluter Sicherheit lösen lässt; aber unter den möglichen Formeln lässt sich doch eine als die richtigere herausgreifen. Dass die neue Constitution sich ausschliesslich durch Atomverschiebung innerhalb der allen hiehergehörigen Körpern gemeinsamen Gruppe CNOH.CO ableiten lassen muss, liegt sofort auf der Hand, wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, zumal die durch Öffnung des Oxazonrings entstehenden Salze der Oximsäuren farblos sind. Die Ursache dieser Umlagerung liegt darin dass die Oximgruppe nur minimal sauer ist und auch nicht, durch selbst kräftig negative Gruppen, stärker negativ wird (vgl. die Nitrolsäure, welche nur doppelt so gut als Wasser leitet, trotzdem sie die stark negative Nitrogruppe enthält:



stehende Radikal CO , bzw. NO_2 das Metall an sich zu ziehen bestrebt sein. Nun ist CO direct ebenso wenig wie NO_2 salzbildungsfähig, wohl aber indirect, nämlich durch Addition von Wasser, bzw. Natron, worauf die so gebil-

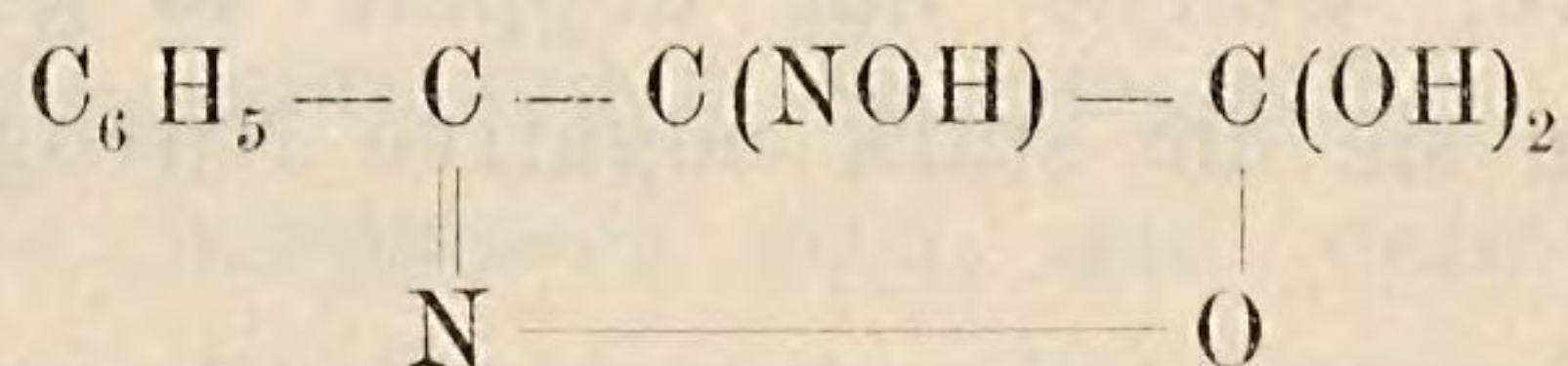


droxyl unter Austritt vom Wasser zu folgender Constitutionsformel (1) für die farbigen Salze führt:



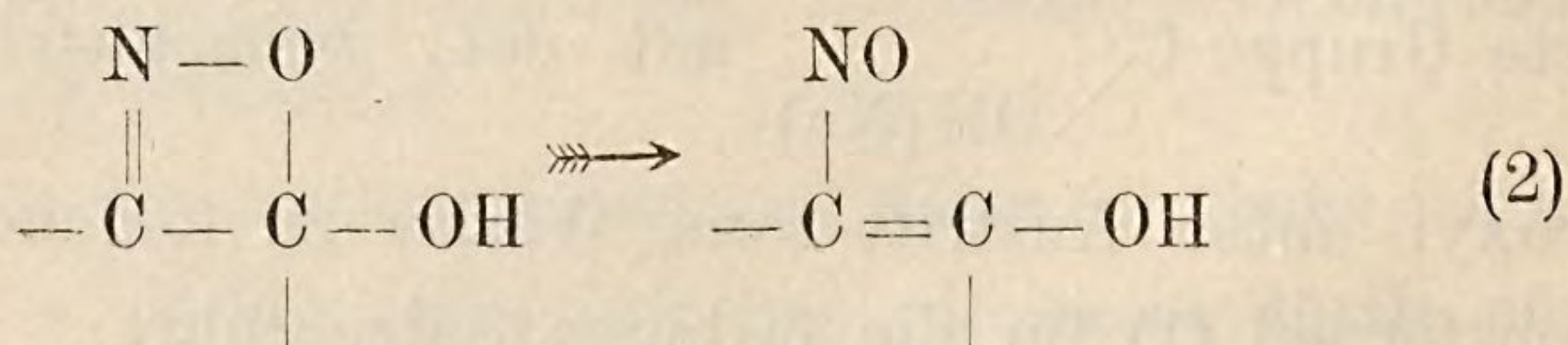
Dadurch wird die Tendenz des eingetretenen Metalls sich an einen möglichst negativen Atomcomplex zu binden erreicht, denn die phenolartig gewordene Gruppe steht innerhalb eines, aus lauter C, N, O, — Atomen bestehenden, wasserstofffreien Ringes, und wird sich danach, wie die darin vergleichbare sehr starke Chloranilsäure, von einer mindestens ziemlich starken, freilich an sich äusserst unbeständigen Säure ableiten.

Das zwischen den Wasserstoffverbindungen und ihren Salzen nach obiger Formulierung stehende Verbindungsglied ist zudem durchaus nicht eine hypothetische Verbindung; wie unten gezeigt werden wird, besteht beim Phnyloximidooxazon ein Hydrat, dem nicht die Formel der isomeren offenen Oximcarbonsäure, sondern die entsprechende Formel



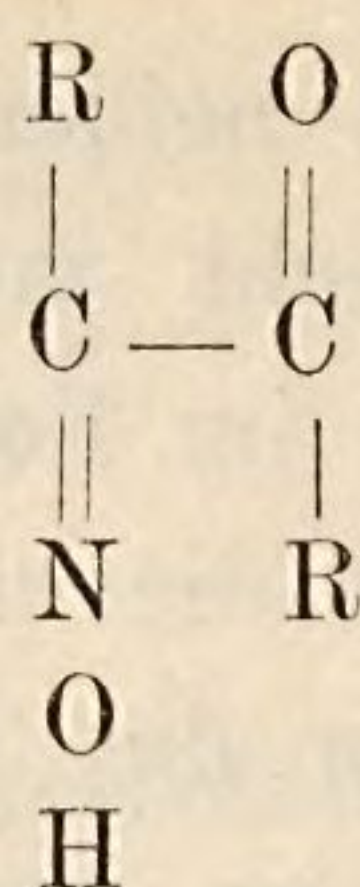
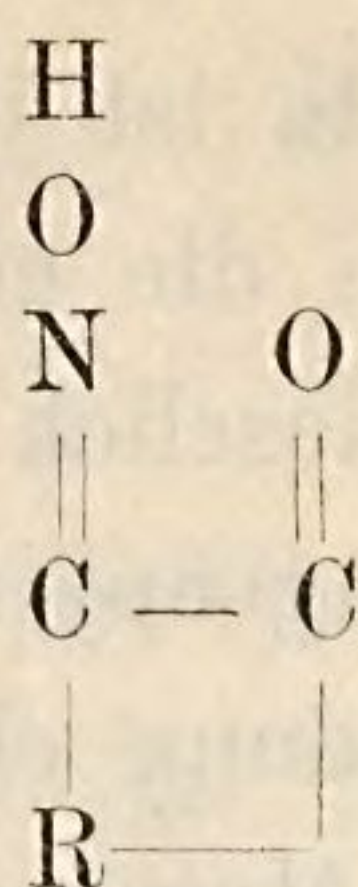
zuertheilt werden muss.

Möglich wäre für die farbigen Salze auch noch eine weitere Formel, die aus den obigen durch Sprengung des Vierringes unter Verschiebung der Bindungen abzuleiten ist, wobei echte Nitrosokörper vorlägen:



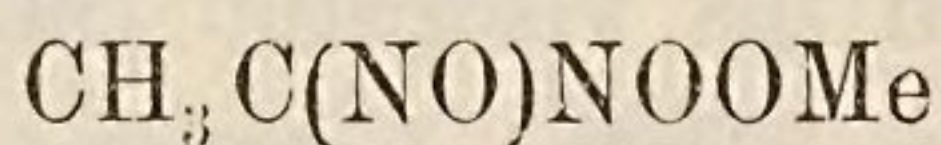
Zwischen diesen beiden Strukturformeln ist ja eine sichere Entscheidung nicht möglich; doch sei die erstere deshalb vorgezogen und im Folgenden ausschliesslich benutzt, weil sie anscheinend die negativere Atomgruppierung enthält; denn, wenn man die Tendenz zur Bildung einer möglichst starken Säure aus den kaum sauren Muttersubstanzen als Erklärung der Umlagerung dienen lässt, so würde der Übergang von der Formel (1) zu der Formel (2) mit der Entfernung des Sauerstoffs von dem Kohlenstoffatom mit dem Hydroxylgruppe $=C-OH$ geradezu ein Widerspruch sein.

Der danach vorhandene chromophore Vierring, dessen violette bis rothe Farbentöne an die der Chloranilsäure erinnern, ist aber so stark gespannt, dass er beim Ersatz des positiven Metalls durch eine weniger positive Gruppe, d. h. durch Wasserstoff oder Alkoholradikal, unter Rückbildung des ursprünglichen Oximidoketons $CNOH.CO$, bzw. Esters $CNOCH_3.CO$ gesprengt wird, und zwar geht diese Rückbildung aus den Salzen mittels Säuren so schnell vor sich, dass man nicht hier, wie bei gewissen Nitrokörpern, dem Verlauf selbst mit den so empfindlichen elektrischen Methoden hat folgen können, wie meine im experimentellen Theil angeführten Versuche zeigen, wenn man auch die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung möglichst herabgedrückt hat. Mit der Unbeständigkeit dieser Atomgruppierung hängt es *möglicherweise* zusammen, dass nur aus ringförmigen, nicht aber aus offenen Oximidoketonen, die erwähnten intensiv roth bis violetten Salze gebildet werden, denn nur in ersterem Falle befinden sich die Gruppen $CO.CNOH$ notwendigerweise in der zur Atomverschiebung geneigteren Cisstellung (1), während sie in offenen Ketten wohl in der zur Ringbildung ungeeigneteren Transstellung (2) verharren werden.



Endlich sei ein Vergleich der hier behandelten Körper mit der, hinsichtlich der abnormen Salzbildung, verwandten Nitrolsäure gestattet.

Alle sind farblose, bezw. gelbliche Oxime, welche farblose Ester mit der Gruppe CNOCH_3 bilden; alle erzeugen aber durch Atomverschiebung farbige "*Erythrosalze*", deren zugehörige freie Säuren in einigen Fällen (bei den von mir untersuchten Körpern) in wässriger Lösung in theilweise ionisirtem und umgelagertem Zustande bestehen, aber im undissociirten Zustande nicht existiren, sondern sich in die ursprünglichen Oxime zurückverwandeln; bei beiden Reihen existiren endlich gelbe saure Salze, die in Wasserlösung in ihre Componenten gespaltet sind. Die farbigen Erythrosalze entstehen in beiden Reihen dadurch, dass das Metall an die der Oximgruppe benachbarte NO_2 — bezw. CO — Gruppe tritt. Bei der Nitrolsäure ist doch eine Erscheinung aufgefunden, welche bei den Oximidoketonen keine directe Parallele aufzuweisen hat. Die rothen nitrolsauren Salze lagern sich nämlich isomer in farblose Salze um, welche als Isonitronitrososalze betrachtet werden:



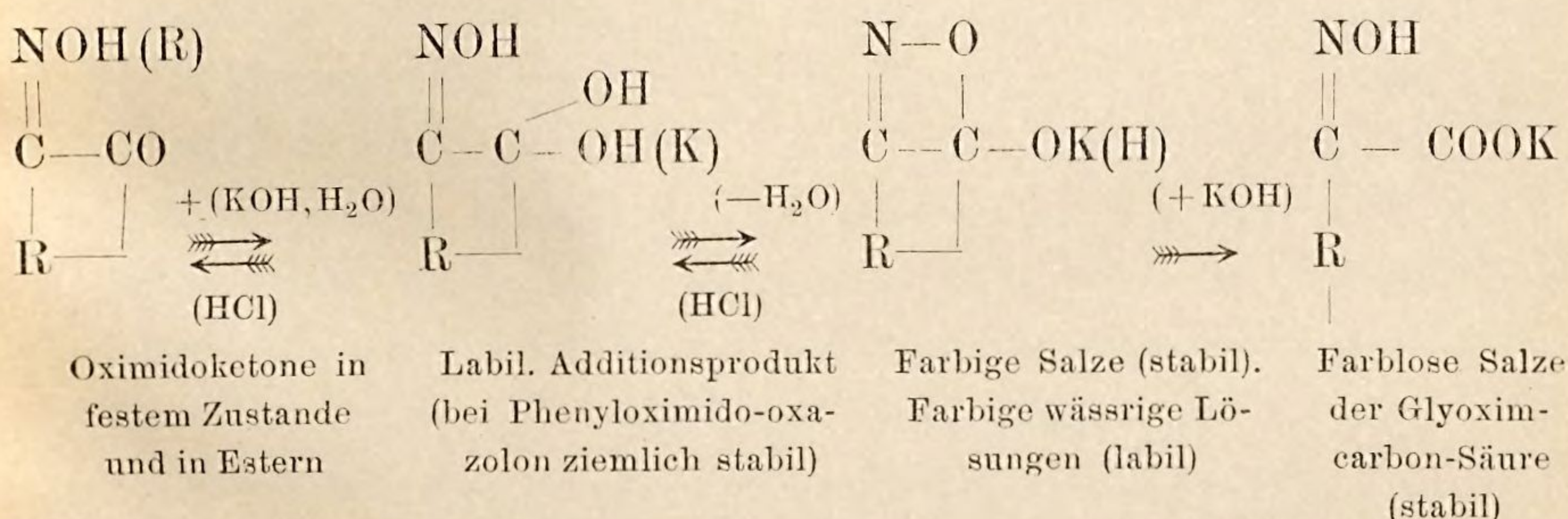
Diese würde dem oben, an zweiter Stelle für die hier behandelten farbigen Salze discutirten, aber verworfenen Typus $\text{C}(\text{NO})\text{COMe}$ entsprechen. Und man sollte danach eine zweite Reihe aus den $\text{CO}.\text{CNOH}$ — Körpern von diesem

Typus voraussehen, aber man begreift auch leicht, warum dieselbe nicht erhalten worden ist; denn die weissen Isotritronitrososalze aus der Nitrolsäure $\text{RC}(\text{NO})\text{NOO Me}$ enthalten nach wievor das Metall an einer stark sauren Gruppe, was bei den analogen hier in Frage kommenden Salzen $\text{C}(\text{NO})\text{COMe}$ nicht der Fall wäre; man könnte jedoch als Parallelerscheinung die Thatsache ansehen, dass die farbigen Salze des Methyl- und Phenylloximidooxazolons durch überschüssige Alkalien in ebenfalls farblose Salze offener Oxi-

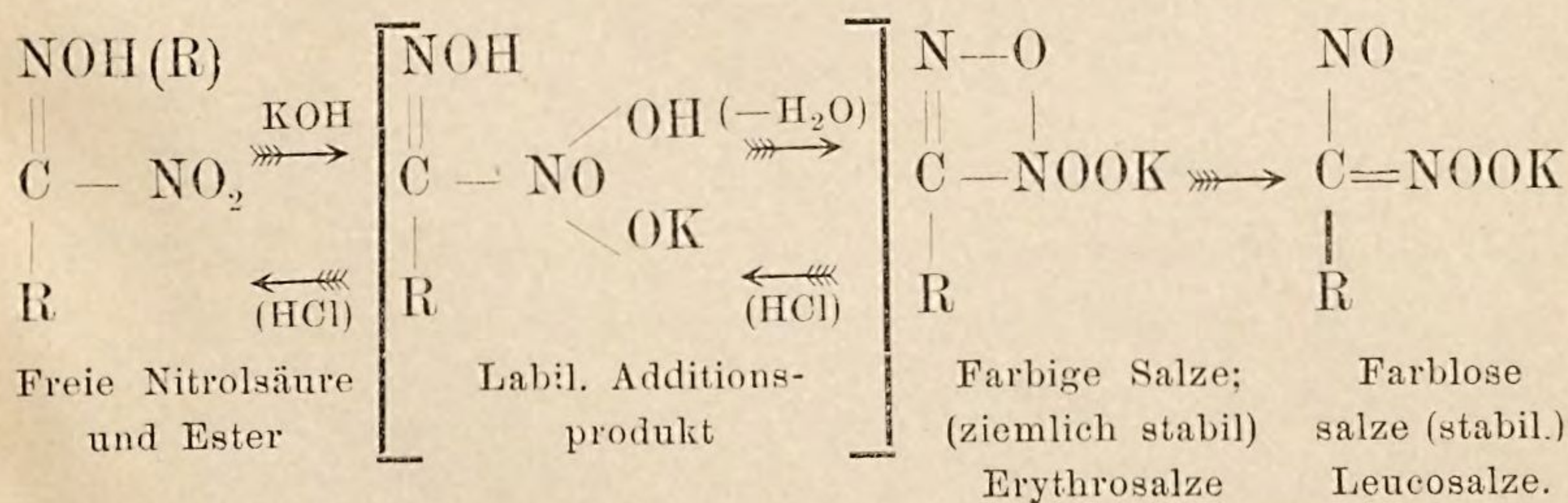
midosäuren $\text{R} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{COOMe} \end{matrix}$ verwandelt werden. Die folgende

Tabelle giebt einen vergleichenden Übersicht der Verhältnisse.

Oximidoketonreihe



Nitrolsäurereihe



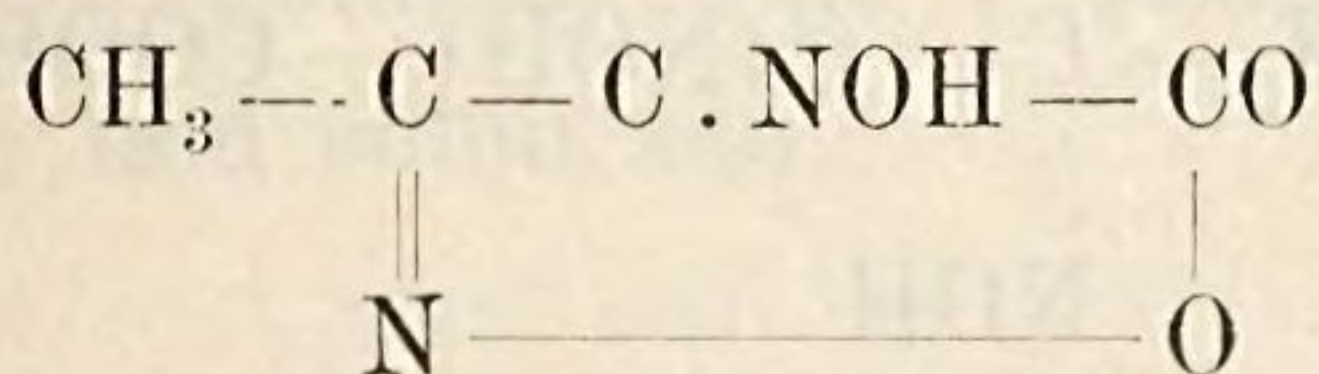
Die Parallele zwischen beiden Reihen ist, wie hieraus ersichtlich ist, ebenso auffallend als weitgehend; man könnte geradezu sagen, dass die Carbonylgruppe der Oximidoketone und die Nitrogruppe der Nitrolsäure bei der Salzbildung vollkommen analog fungiren.

EXPERIMENTELLER THEIL

EXPERIMENTAL TABLE

Versuche mit Oximidoisoxazolonen.

Oximidomethylisoxazolon.



Dieser Körper ist früher von CÉRÉSOLE und KOECKERT¹, sowie von NUSSBERGER², in mehr oder weniger reinem Zustande dargestellt und unter verschiedenen Namen und auch mit verschiedenen Eigenschaften beschrieben worden. Bei meiner Darstellung bin ich den Vorschriften von JOVITSCHITSCH³ gefolgt, die sich als sehr zweckmässig gezeigt haben. Man erhält so den Körper in schimmernden weissen Blättchen, die sich im Exsiccator sehr lange unverändert halten. In dem Folgenden benenne ich den Körper mit dem von Jovitschitsch gegebenen Namen Oximidomethyl(is)oxazolon. Die Eigenschaften, welche derselbe Autor dem Körper zuertheilt, habe ich auch als zutreffend gefunden.

Salze.

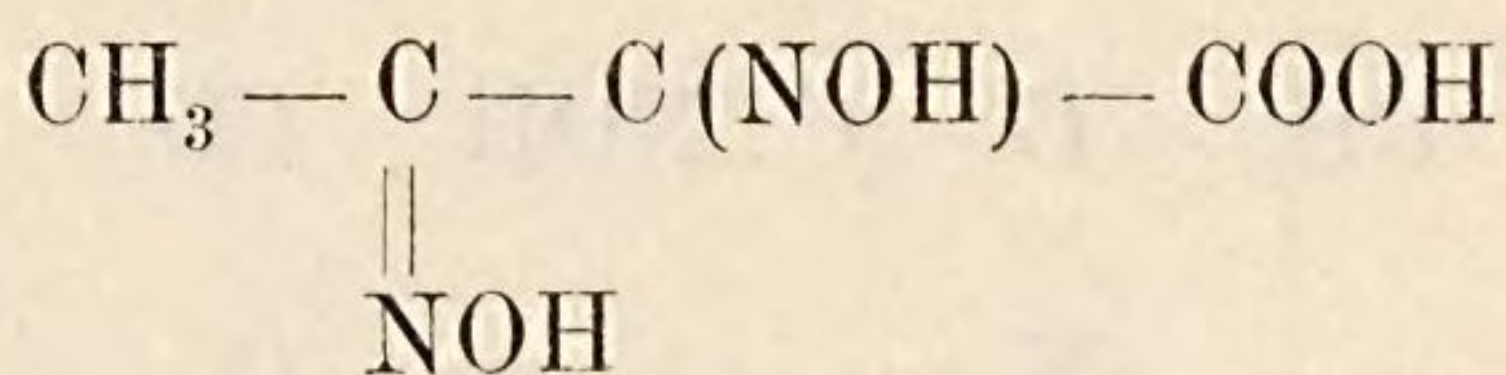
Die starken Rothfärbungen mit Alkalien sind schon früher beobachtet worden. Wie im theoretischen Theil an-

¹ Ber. 17.821.

² Dissertation, Basel 1892. Ber. 25.2142.

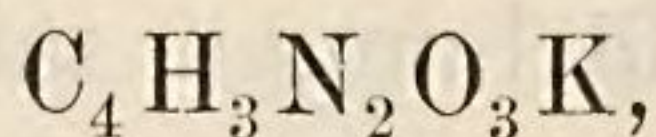
³ Ber. 28.2675, 2683.

geführt ist, gab eben diese Erscheinung den Anlass zu der Untersuchung zufolge der Vermuthung, dass hier nicht eine einfache Salzbildung sondern gleichzeitig eine Umlagerung stattfindet, wie es in anderen ähnlichen Fällen theils mit Sicherheit, theils mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist. Die Salze sind indessen nicht isolirt worden. Es liegt nämlich eine Schwierigkeit vor, indem das Oximidomethyloxazon leicht aufbricht und Salze von der entsprechenden Glyoximcarbonsäure



oder von einem Stereoisomeren dazu entstehen, zum Beispiel mit Natronlauge ein Amphiglyoximderivat. Indessen erhält man die gewünschten Salze des Oximidomethyloxazolons, wenn man dasselbe in Alkohol abs. auflöst und die für Salzbildung berechnete Menge Kaliumäthylat, am besten unter Kühlung in Kältemischung, zugiebt. Zuerst fällt ein gelber Körper aus, der sich jedoch, wenn ungefähr die Hälfte von dem Kaliumäthylat zugegeben ist, zu röthen beginnt. Man erhält schliesslich ein homogenes schön rosaroths Pulver, welches das reine

Kaliumsalz,



des Oxazolons darstellt. Das Salz wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther abs. gewaschen und in Vacuum getrocknet.

Analyse:

0.0976 gram Salz ergab

0.0521 gram K_2SO_4

Gefunden	Berechnet
23.9 % K	23.5 % K

Für die Formel $C_4H_3N_2O_3K$

Der oben erwähnte gelbe Körper, welcher bei Zusatz von der Hälfte der berechneten Menge Kaliumäthylat entsteht, ist eine Verbindung von 1 Molek. Oxazolon mit dem Neutralsalze und somit ein

Saures Salz,

 $C_4H_3N_2O_3K, C_4H_4N_2O_3.$

Dasselbe abgesaugt, mit Alkohol abs. und Äther abs. gewaschen und im Exsiccator getrocknet lieferte aus

0.1039 gram Salz

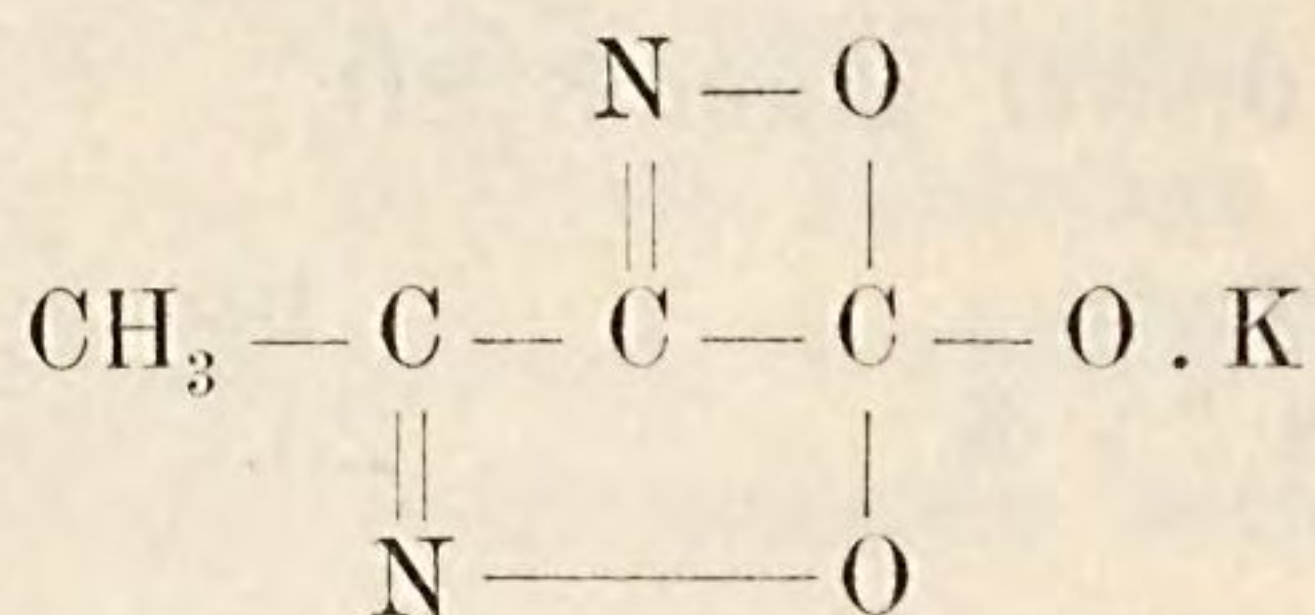
0.0316 gram K_2SO_4

Gefunden	Berechnet
13.6 % K	13.3 % K

Für die Formel $C_4H_3N_2O_3K, C_4H_4N_2O_3.$

Die Salze sind relativ unbeständig; im Exsiccator zersetzen sie sich unter Blausäureentwicklung nach einigen Tagen. An der Luft zerfließen sie sofort; leichtlöslich in Wasser; etwas löslich in Alkohol, wo sie sich besser halten als in wässriger Lösung. Die gelben Salze werden in wässriger Lösung in die rothen Salze und freies Oxazolon gespalten. Die rothen Salze werden weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure zersetzt.

Wie im theoretischen Theil gesagt ist, kommt dem neutralen Salze wahrscheinlich die Formel

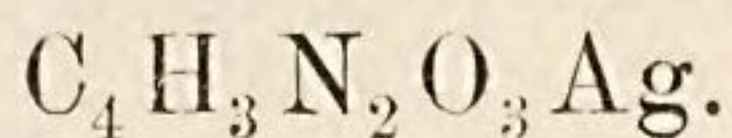


zu.

Ammoniaksalze

wurden auch dargestellt und zwar so, dass trocknes Ammoniakgas in eine abs. ätherische Lösung des Oxazolons eingeleitet wurde. Zuerst fiel dann das gelbe saure Salz, welches sich bei fortgesetzter Einleitung von Ammoniak roth färbte. Die Umlagerung scheint also sehr leicht vor sich zu gehen. Es war denkbar dass ein Ammoniaksalz ohne Umlagerung unter diesen Verhältnissen entstehen könnte, was die Versuche veranlasste. Das scheint doch nie bei diesen Körpern im Allgemeinen der Fall zu sein, weil die Labilität sehr gross ist, wie die späteren Versuchsdaten anzeigen.

Silbersalz.

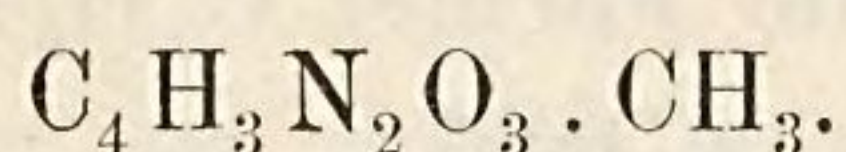


Zur Darstellung desselben wurde das Kaliumsalz in abs. Methylalkohol gelöst (worin es ziemlich löslich ist) und mit methylalkoholischem Silbernitrat versetzt. Das Salz fällt quantitativ aus, und man vermeidet auf diese Weise wiederum die Bildung von Glyoximcarbonsäuresalz, welches sonst eine nie fehlende Beimengung ist bei Arbeiten in wässriger Lösung, wie es CÉRÉSOLE und KÖCKERT ebenso NUSS-

BERGER gemacht haben. Daher die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften dieses Salzes, welches zuerst JOVITSCHITSCH¹ in reinem Zustande nach einer anderen, etwas umständlichen Methode dargestellt hat.

Dies Silbersalz wurde Zwecks Methylierung des Oxazolons dargestellt.

Methylester von Oximidomethyloxazon.



Das mit Alkohol abs. und Äther abs. und im Exsiccator getrocknete Salz wurde mit Jodmethyl versetzt. (Dabei tritt unter Umständen, wenn man kein Verdünnungsmittel verwendet, nach einigen Minuten eine ziemlich heftige Explosion ein; man soll überhaupt mit diesem Silbersalz vorsichtig umgehen, weil es sich ziemlich leicht bei nicht zu starkem Erhitzen mit kräftigem Knall und starker Explosivwirkung zersetzt). Es wurde verschiedene Verdünnungsmittel versucht, aber im Allgemeinen wurde ausserordentlich schlechte Resultate erhalten. Alle Versuche wurden jedoch bei 0° gemacht um die stets eintretenden Zersetzungen in schmierige Massen zu beseitigen, doch mit sehr kleinem Erfolg. Mit Alkohol abs. als Verdünnungsmittel färbt sich die Flüssigkeit bald lebhaft grün. Nach 24 Stunden scheint die Reaction vollständig zu sein; die grüne Farbe ist dann verschwunden und die Lösung statt dessen schmutzig braun geworden. Es erwies sich als zweckmässig den Alkohol in Vacuum verdunsten zu lassen und die braunen zurückgebliebenen Theere mit Petroläther durch anhaltendes Kochen auszuziehen. Man erhält so aus dem Pe-

¹ l. c.

troläther in weissen platten Nadeln den Ester, welcher nach ein Paar Umcrystallisationen aus demselben Lösungsmittel analysenrein ist. Die Ausbeute ist sehr schlecht; so wurde zum Beispiel aus 8 gr. Silbersalz 0.3 gr. Ester erhalten.

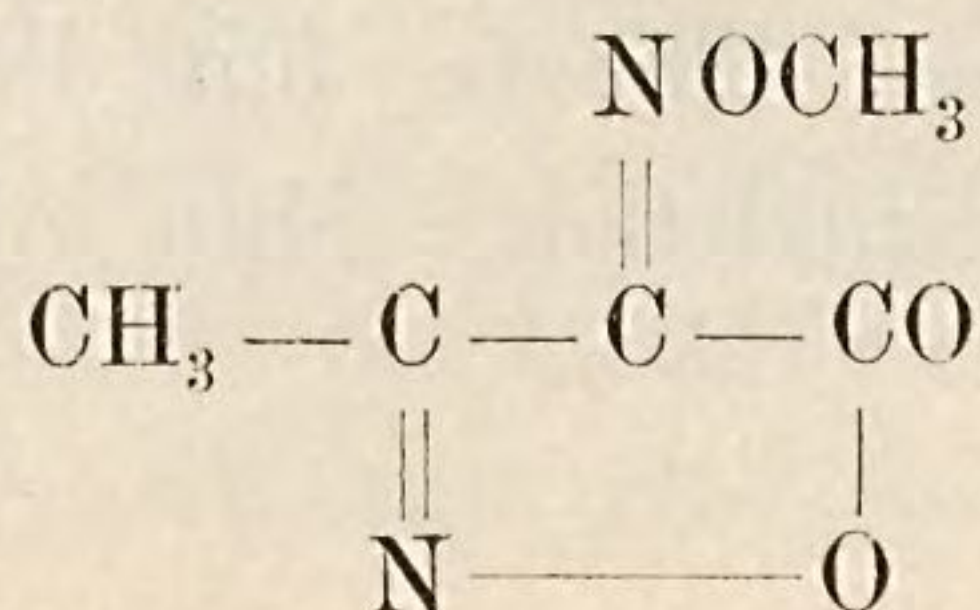
Analyse:

0.1313 gr. Substanz lieferte 0.0567 gr. H_2O und 0.2040 gr. CO_2

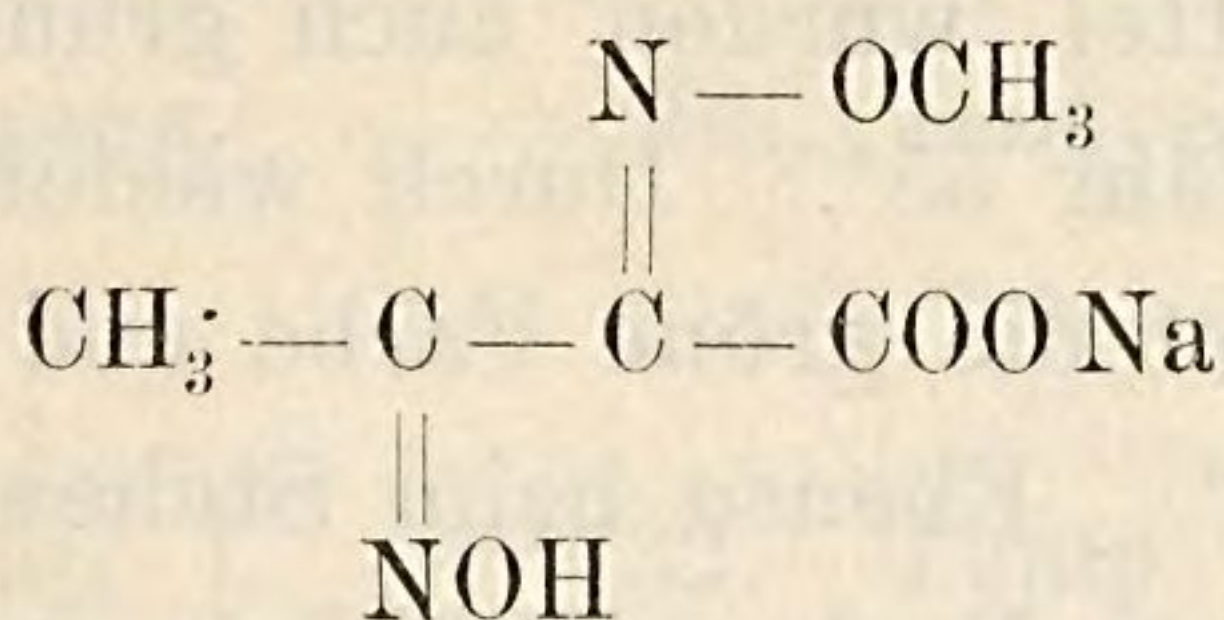
Gefunden	Berechnet
4.8 % H, 42.4 % C	4.2 % H, 42.2 % C

Für die Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

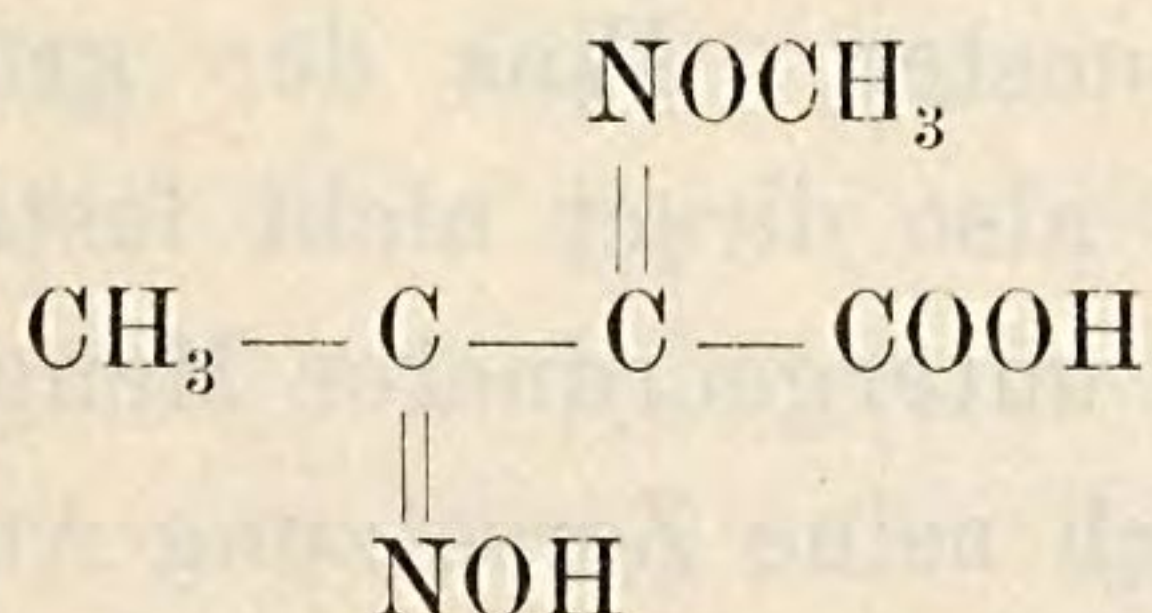
Der völlig farblose Ester ist in Alkohol und Äther leicht, in Petroläther und Wasser schwerlöslich, und zwar kann man hier in der wässrigen Lösung, weder eine Färbung noch eine Farbenänderung mit der Temperatur constatiren wie bei dem freien Oxazon, (vgl. spätere Angaben über das Oxazon in wässriger Lösung). Er schmilzt bei 65° — 66° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne sich zu zersetzen wie das Oxazon selbst, und scheint überhaupt beständiger als dieser Körper zu sein. Er löst sich langsam und ohne Rothfärbung in Natron, was alles zu erwarten war, seitdem der bewegliche Wasserstoffatom in der Oximgruppe NOH festgelegt ist. Nach Neutralisation mit Säuren kann er mit Äther extrahirt werden. Die ätherische Lösung giebt, im Exsiccator verdunstet und 24 Stunden getrocknet, ein farbloses Oel, welches langsam, besonders bei Berührung, erstarrt und nach Umcrystallisation aus Petroläther wieder den charakteristischen Schmelzpunkt 65° — 66° zeigt. Dieser Vorgang ist so zu deuten, dass der Ester, welcher die Formel (vgl. theor. Theil)



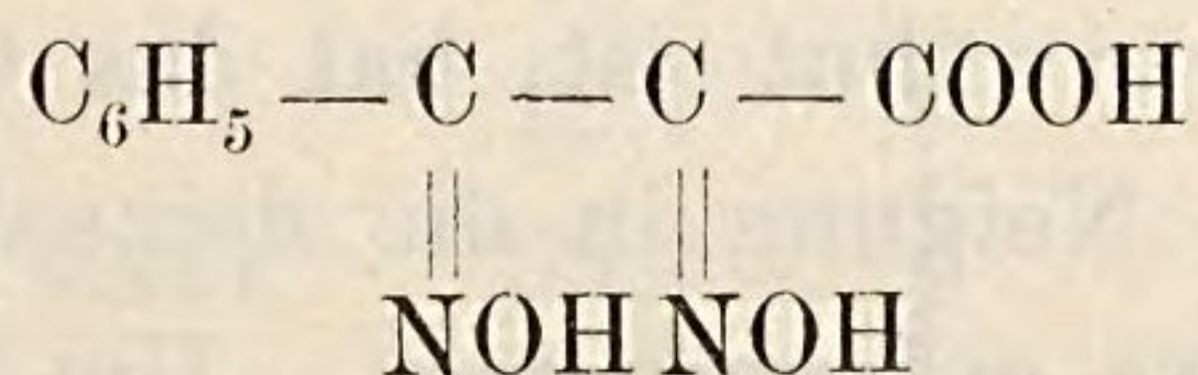
besitzt, durch Natron in die offene Carbonsäure aufgebrochen wird und wiederum Salze von dem Typus



liefert. Das zuerst im Exsiccator erhaltene farblose Oel sollte somit die entsprechende Säure



sein, welche sich doch sehr leicht wieder zum Oxazolon anhydrisirt, obgleich nicht so schnell wie das Oximidomethyloxazolon selbst, wo eine Isolirung von der offenen Säure nicht gelungen ist. Vgl. NUSSBERGERS¹ Observation mit *Phenyloximidooxazolon*, welche unter denselben Umständen vorübergehend ein Oel liefert, welches mit der Phenylamphiglyoximcarbonsäure identisch ist:



Mit Kaliumaethylat in alkoholischer Lösung giebt der Ester jedoch direct *keine* Salze.

Um den begleitenden grünen Körper näher zu studiren wurden andere Verdünnungsmittel versucht, wie Äther und Petroläther. Nach 24-stündigen Stehen mit Petroläther und Jodmethyl bei 0° war die Lösung scharf grün gefärbt, und durch Abdunsten in Vacuum erhielt man sternförmig

¹ l. c.

gruppirte Nadeln von grüner Farbe, Schmp. 39° doch nicht scharf. Durch Auskochen des Jodsilbers mit demselben Lösungsmittel wurden auch grüne Nadeln erhalten von Schmp. ungefähr 55° . Durch wiederholtes Umcrystallisiren verschwindet die grüne Farbe und der Schmelzpunkt steigt bis 65° — 66° . Ebenso beim Stehen an der Luft verschwindet die grüne Farbe allmählich, begleitet von einem Geruch von unreinem Acetamid, und aus dem braunen Rückstand erhält man sofort die weisse Nadeln von reinem Oximidomethyloxazonester. Was der grüne Körper in der That ist lässt sich also direct nicht feststellen. Jedenfalls entsteht er nicht in untergeordneter Menge, sondern er giebt wohl vielmehr durch seine Zersetzung Anlass zu den schmierigen Massen, welche fast das Hauptreactionsprodukt sind (vgl. theor. Theil).

Leitfähigkeitsversuche.

Wie bereits erwähnt ist, hat das Oximidomethyloxazon eine grosse Neigung in die demselben entsprechende offene Glyoximsäure aufzubrechen. Um diese Sache quantitativ verfolgen zu können habe ich einige Leitfähigkeitsversuche mit dem Oxazon angestellt. Die unten mitgetheilten Ziffern zeigen, dass sogar bei 0° diese Reaction mit beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich geht.

$v =$ Verdünnung; $\mu =$ Mol. Leitvermögen; $t =$ Zeit;
 $C =$ Const.

Tab. I. $v = 32$. Temp. 0° .

t	μ	C
0 min.	4.1	
50	7.1	
55	7.4	
60	7.7	0.000381
65	7.9	
70	8.2	
75	8.5	0.000376
80	8.8	
85	9.1	
90	9.4	0.000380
95	9.7	
110	10.5	0.000378
145	12.1	} bei gew. Temp.
19 Stund.	30.7	
24 Stund.	46.7	
2 Tage	52.1	
9 „	64.3	
13 „	67.0	
5 Monate	74.3	

Tab. II. $v = 128$. Temp. 0° .

t	μ	c
0 min.	7.1	
30	8.0	0.000133
45	8.4	0.000129
60	8.8	0.000127
75	9.2	0.000125
90	9.7	0.000130
210	14.0	} bei gew. Temp.
24 Stund.	70.6	
7 Tage	81.7	
13 „	83.0	
5 Monate	104.9	

Tab. III. $v = 512$. Temp. 0° .

t	μ	c
0 min.	13.7	
30	14.6	0.000106
45	15.0	0.000102
60	15.4	0.000100
75	15.9	0.000103
90	16.4	0.000106
6 Tage	49.1	} bei gew. Temp.
13 Tage	115.1	
5 Monate	138.7	

Zu den Tabellen mögen ein Paar Bemerkungen gemacht werden. Die Lösungen wurden so gemacht, dass zu den berechneten und abgewogenen Mengen von Oxazolon die nöthige Menge Wasser von 0° zugegossen wurde. Dieser Augenblick ist mit der Zeit 0 bezeichnet; der dafür eingeführte Leitfähigkeitswerth ist durch Extrapolation erhalten und dürfte wohl ziemlich genau der Leitfähigkeit von dem Oxazolon entsprechen (doch nicht, wie schon im allgemeinen Theil erörtert ist, der des Oxims *als solchen*, sondern der der umgelagerten und durch die Farbe gekennzeichneten Modification). Ein Controllversuch mit $\frac{1}{32}$ Normallösung ergab den Werth $\mu_{32} = 4.2$; doch ist es sehr wahrscheinlich, dass alle hier extrapolirten Werthe, besonders die für $v = 32$ zu hoch sind; im Beginn, in dem sich Messungen entziehenden Gebiet, geht natürlich die Aufspaltung, wie aus den Messungen bei höheren Temperaturen ersichtlich ist, (siehe später), schneller vor sich als später. Eine Compensation liegt zwar darin vor, dass nicht alle Substanz sich bei der Reaction betheiligen kann, weil dieselbe nicht vollständig gelöst ist. Indessen zeigt die spätere Ausrechnung der Dissociationsconstante, dass die oben gemachte Vermuthung zutreffend ist, und dass der Fehler wahrscheinlich ein Paar Einheiten in der ersten Decimalstelle beträgt. Für meine Zwecke spielt das jedoch keine Rolle. Es wurde constatirt, dass die Rothfärbung mit Ammoniak, welche die Salzbildung des unveränderten Oxazolons charakterisirt, wie zu erwarten war, mit der Zeit immer schwächer wurde und nach einigen Tagen sehr wenig bemerkbar war. Immerhin konnte man doch in den concentrirteren Lösungen noch nach Monaten eine, wenn auch sehr schwache, Färbung mit Ammoniak entdecken. Das hängt damit zusammen, dass dieser Process mit einem Gleichgewichtszustand endet, welcher doch jedenfalls gegen die

eine Grenze (die offene Glyoximcarbonsäure) sehr stark verschoben ist. Am einfachsten lässt sich dies zeigen, wenn man das Oxazolon in wässriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge vollständig aufspaltet und entfärbt, was in einer halben Minute geschehen ist auch bei geringstem Überschuss des Alkalis. Das jetzt in der Lösung enthaltene Glyoximcarbonsäuresalz wird mit überschüssiger Salzsäure zersetzt. Wenn jetzt keine Rückwandlung in Oxazolon geschehen wäre, dürfte keine Rothfärbung mit Ammoniak eintreten, aber in der That erhält man immer eine, wenn auch schwache, doch immerhin sehr deutliche Färbung, welche durch Natron verschwindet und mit Salzsäure und Ammoniak wieder hervorgerufen werden kann. Die Reaction wird also durch folgende Gleichung charakterisirt:

$$\frac{dx}{dt} = C(1 - x) - C_1 x$$

wo t , C , C_1 , x , resp. die Zeit, die beiden Geschwindigkeitsconstanten und die bei der Zeit t umgesetzte Menge bedeuten, oder integrirt

$$\frac{1}{t} \log \frac{1}{1 - \left(\frac{C_1}{C} + 1\right) x} = \text{Const.}$$

Da das Constantenverhältniss, $\frac{C_1}{C}$, das heisst die Gleichgewichtslage, nicht bekannt ist, kann eine Controlle mittels der Formel nicht stattfinden. Da aber die Constante für Oxazolonbildung C_1 ziemlich klein sein muss, habe ich Versuchsweise dieselbe vernachlässigt und somit die Reaction auf die Formel der nicht umkerbaren Processe erster Ordnung

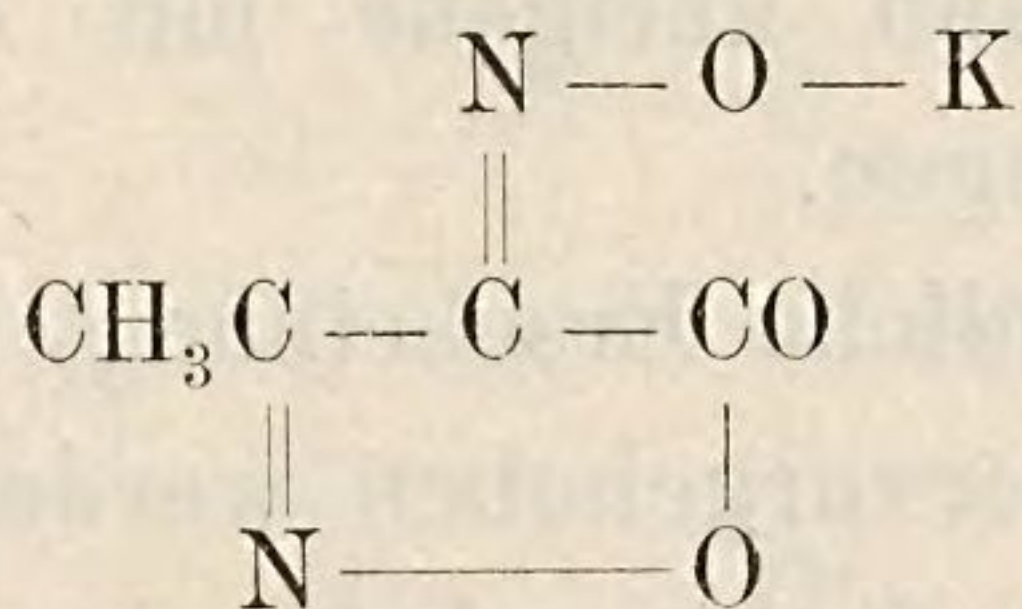
$$\frac{1}{t} \log \frac{1}{1 - x} = \text{Const.}$$

zurückgeführt. Aus dieser Formel sind die Werthe in der dritten Columne berechnet¹. Die Übereinstimmung innerhalb jeder Verdünnung ist ziemlich genau wie ersichtlich ist. Doch wechseln die Werthe von Verdünnung zu Verdünnung, was auf mögliche Nebenreactionen hindeutet. Dass das Berechnen der Constante nicht weiter ausgedehnt worden ist, rührt daher, dass die Temperatur natürlicherweise nicht die ganze Zeit bei 0° gehalten werden konnte, sondern vielmehr die Reaction bei Zimmertemperatur vollendet wurde. Da die Sache indessen für diese Arbeit von nebensächlicher Bedeutung ist, discutire ich dieselbe nicht weiter. Die genaue Durchforschung dürfte vielmehr Anlass zu einer speciellen Untersuchung mit Feststellung des Constantenverhältnisses, das heisst der Gleichgewichtslage, geben, was sich jedenfalls nicht so leicht machen lässt.

Auffallend ist, dass das Kaliumsalz des Oxazolons sich in wässriger Lösung als verhältnissmässig sehr unveränderlich zeigt. Das frisch dargestellte Salz wurde in der für $\frac{1}{64}$ normal Lösung berechneten Menge abgewogen und in Wasser von 0° gelöst. Dabei wurde eine molekulare Leitfähigkeit von

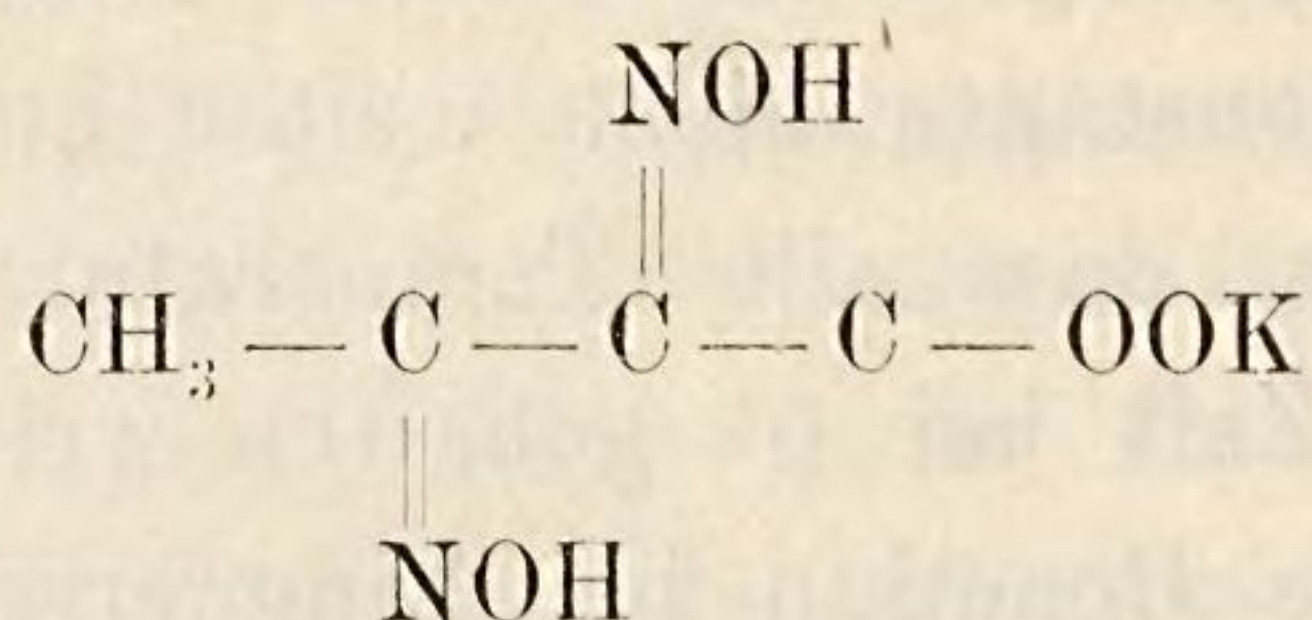
$$\mu_{64} = 48.5$$

constatirt; diese Leitfähigkeit hält sich völlig constant. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Messung nochmals gemacht, welche denselben Werth ergab. Wenn hier wirklich dem Salz die Constitution

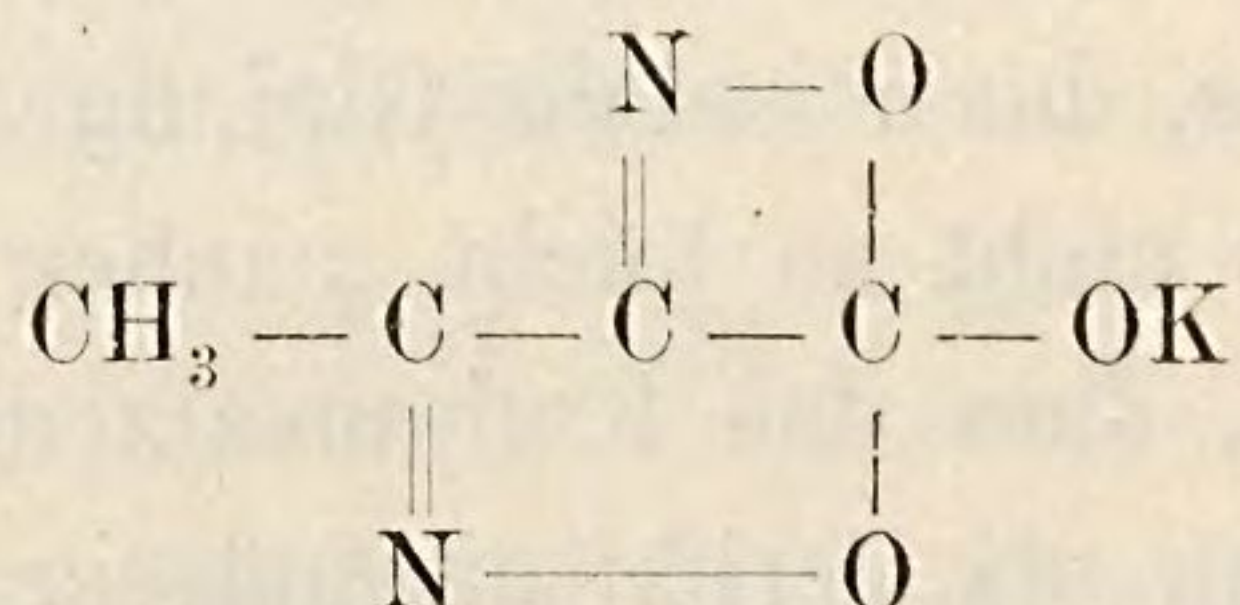


¹ Die Ziffern müssen ja immerhin sehr approximativ werden, weil die Leitfähigkeit sich nicht wie die Concentration ändert.

zukommen sollte, läge ja kein Grund vor, dass hier die Aufbrechung nicht stattfinden sollte. Und dies hätte jedenfalls eine Änderung in der Farbe und in der Leitfähigkeit mit sich führen müssen, denn es ist nicht anzunehmen, dass die Verbindung



vollkommen dieselbe Werthe geben könnte, zumal ist sie auch farblos. Theilt man dagegen dem Salz z. B. die Formel:



so ist es ja viel wahrscheinlicher, dass eben durch diese Änderung der Constitution die Aufbrechung verhindert wird. Diese Thatsache spricht ganz entschieden dafür, dass eine einfache Salzbildung in der Oximgruppe nicht vorliegt. — Erst nach mehreren Tagen wurde die Lösung blässer, und die Leitfähigkeit war auf

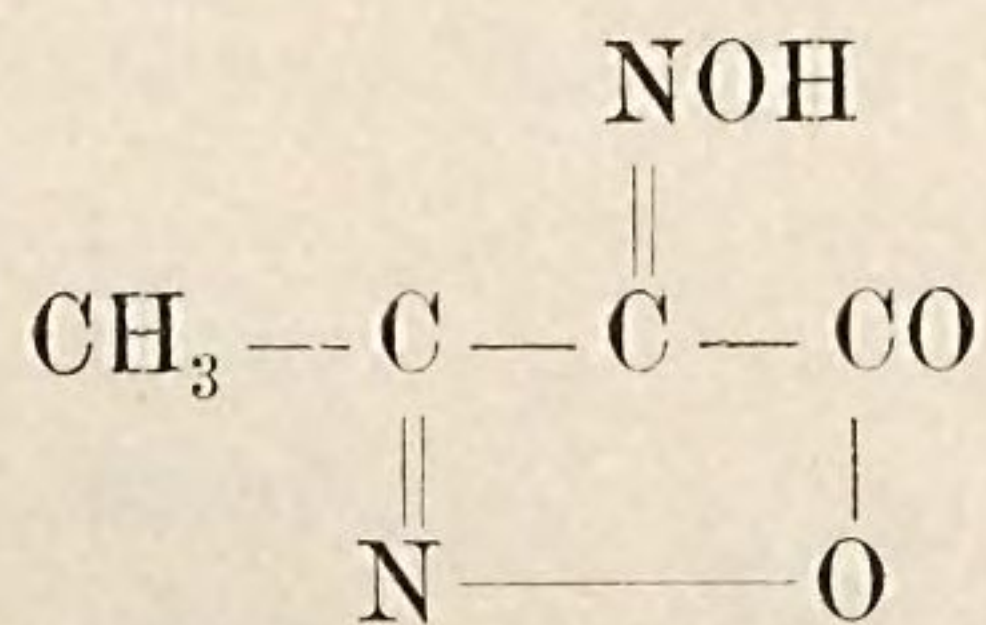
$$\rho_{64} = 49.7$$

gestiegen. Dies kann übrigens mit der Zersetzung des Salzes zusammenhängen.

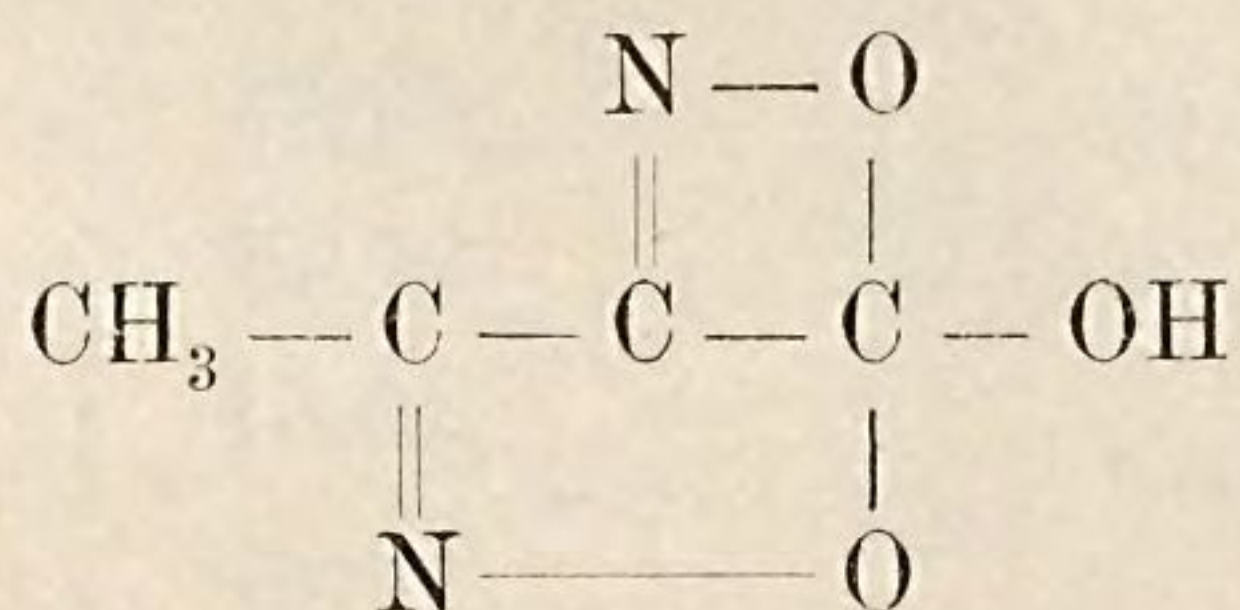
Eine eigenthümliche Erscheinung, welche das Oxazon zeigt, möge hier hervorgehoben werden, weil es eine sehr gute Stütze ist für die Annahme, dass eine Constitutionsänderung bei der Salzbildung eintritt (vgl. theoret. Theil).

In der That scheint *das Oxazolon selbst* dieser Umlagerung zu unterliegen, auch ohne Einwirkung von Alkali, wenn es in wässriger Lösung erwärmt wird. In der Kälte löst sich nämlich das *weisse Oxazolon schwach rosa* um bei Erwärmen eine sehr lebhaft *rothe Farbe* anzunehmen. Dass hier nicht etwa eine durch die Erwärmung eintretende Zersetzung oder Aufspaltung der Grund ist, beweist *das Verschwinden* der Farbe beim Erkalten und die mögliche Wiederholung des Versuches mit derselben Lösung, obgleich mit schwächerer Intensität wegen der Aufspaltung. Bemerkenswerth ist auch, dass die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln wie z. B. Alkohol und Aether stets *farblos* sind, wenn man reines frisch dargestelltes Oxazolon verwendet. (Nach Aufbewahrung entsteht immer einen Stich ins gelbliche, was auf durch Zersetzung verursachten Verunreinigungen beruht.) Es ist somit eine sehr typische Tautomerieerscheinung, die vorher nicht beobachtet ist. Ähnliche Thatfachen werden später bei dem Phenyloximidooxazolon' und bei der Violursäure beschrieben.

Eine mögliche Formelerklärung wäre, dass das ursprüngliche Oxazolon



in



überginge.

Bemerkenswerth ist auch, dass diese rothe Farbe bei Zusatz von starken Säuren verschwindet, was auf einen Rückgang der Dissociation unter gleichzeitiger Umlagerung zurückzuführen ist. Wahrscheinlich wäre es dann, dass das Oxazon eine abnorme Leitfähigkeitszunahme bei Temperaturänderungen zeigen könnte. Die Elektrolyten im Allgemeinen weisen ja einen Zuwachs in der Leitfähigkeit von circa 2 % pro °C auf. Die Temperaturcoefficienten der Säuren sind etwas kleiner: 0.015 auf $\mu_{25^{\circ}}$ bezogen (auf $\mu_{0^{\circ}}$ $\times 0.03$). Und in der That weisen die Ziffern, welche ich erhalten habe, sehr deutlich darauf hin. Zwar liegen hier einige experimentelle Schwierigkeiten vor, weil die Aufbrechung in Glyoximcarbonsäure bei höherer Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich geht; (man muss die Schleifkontakte bei der Wheatstone'sche Brücke sogar ungefähr 100 mm. in der ersten Viertelstunde verschieben). Die Ziffern können natürlicherweise daher nicht so genau werden, aber durch Beobachtung von der Zeit lassen sich immerhin brauchbare Resultate durch Extrapolation erhalten. Ich theile hier die Messungen für $\frac{1}{32}$ Normallösung von Methyl-oximidooxazon bei 25° und 35°.5 mit.

t = Zeit; μ = Mol. Leitfähigkeit; Δ = Differenzen;
 $\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$ = Verhältniss derselben.

Tab. I. $v = 32$. Temp. 25° .

t	μ	Δ	$\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
min.			
0	11.7		
18	21.36		
23	23.50 >	2.14	1.13
28	25.40 >	1.90 >	1.12
33	27.10 >	1.70 >	1.16
38	28.56 >	1.46 >	1.13
43	29.85 >	1.29 >	1.06
48	31.07 >	1.22 >	
Mittel $\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1.132$			

Tab. II. $v = 32$. Temp. $35^\circ.5$

t	μ	Δ	$\frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
min.			
0	17.5		
15	31.07		
20	34.61 >	3.54	1.19
25	37.59 >	2.98 >	1.08
30	40.36 >	2.77 >	1.09
35	42.90 >	2.54 >	1.17
40	45.06 >	2.16 >	1.13
45	46.97 >	1.91 >	1.07
50	48.76 >	1.79	
Mittel $\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1.135$			

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, nehmen die Differenzen (Δ) für die Leitfähigkeiten von 5 zu 5 Minuten stark ab, aber das Verhältniss $\frac{\Delta}{\Delta_2}$ zwischen denselben bleibt jedenfalls im Beginn ziemlich constant 1.13. Bei 35.5 ist die Geschwindigkeit, und somit auch die Unsicherheit in den Ziffern, grösser, wie man sieht. Mit Hilfe dieses Verhältnisses habe ich die Werthe für die Zeit 0 berechnet. So ist z. Beispiel für 35°.5 für 15 Minuten extrapoliert:

$$\mu_0 = 31.07 - [3.54 (1.13) + 3.54 (1.13)^2 + 3.54 (1.13)^3]$$

oder

$$\mu_0 = 17.5.$$

Die Ungenauigkeit durch die Extrapolation dürfte wohl ein Paar Einheiten in der ersten Decimalstelle betragen, was für diesen Zweck keinen Einfluss hat. Ein Paar Controllversuche stimmten auch innerhalb dieser Fehlergrenze mit den zuerst gefundenen Zahlen.

Die molekulare Leitfähigkeit des Oxazolons ist also

	μ_{32}	$\mu_{33.3}$ für Lävulinsäure
bei 0°	4.1	5.8
„ 25°	11.7	9.9
„ 35°.5	17.5	11.5

was eine abnorm grosse Zunahme mit der Temperatur anzeigt. Zum Vergleich habe ich die entsprechenden Werthe für Lävulinsäure, die ungefähr von derselben Stärke bei gewöhnlicher Temperatur ist, bestimmt und ebenso die mittleren Temperaturcoefficienten, c auf μ_0 bezogen, ausgerechnet. Die Formel

$$c = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\mu_t - \mu_0}{t}$$

giebt folgende Werthe

	Oxazon	Lävulinsäure
C_0-25^0	0.0742	0.0283
$C_0-35^{0.5}$	0.1060	0.0277

Die Lävulinsäure zeigt ein völlig normales Verhalten, indem die Temperaturcoefficienten derselben ungefähr 0.03 sind, und weiter mit wachsender Temperatur abnehmen, wie es der Fall bei schwachen organischen Säuren ist¹. Bei den Oxazonen zeigt sich die Abnormität nicht nur durch die absolute Grösse von c ($c:a$ 2 à 3 mal grösser als bei Lävulinsäure), sondern auch durch die überaus starke Zunahme der Coefficienten, wenn man das Temperaturintervall von 25^0 bis $35^{0.5}$ ausdehnt, was sehr gut mit der Farbenänderung und damit zusammenhängenden Constitutionsänderung bei Temperaturerhöhung im Einklang steht, und zwar entstehen bei dieser Umlagerung aus dem farblosen Oxazon dieselben für die Alkalisalze charakteristischen rothen Ionen, welche somit von ziemlich negativem Charakter sein müssen.

Ich habe auch einige Leitfähigkeitsversuche so ausgeführt, dass ich zu einer $\frac{1}{64}$ normal Lösung des Kaliumsalzes des Oxazolons $\frac{1}{64}$ normal Salzsäure gesetzt habe, um hier eventuell zu constatiren, ob die Leitfähigkeit der so entstandenen $\frac{1}{128} n$ Lösung des Oxazolons vielleicht einen abnormen Werth im Beginn zeigen könnte, dazu angeregt durch die von VEIT² auf diese Weise constatirte Existenz des Isonitroäthans und Isonitromethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{NOOH}$ und $\text{CH}_2 = \text{NOOH}$, welche Körper sofort nach dem Ausscheiden auf diese Weise eine grosse, allmählich jedoch auf 0 zurücksinkende Leitfähigkeit zeigten, welche dem echten Nitrokörper $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ und

¹ Arrhenius, Zeitschr. Ph. Ch. 4.101.

² noch nicht publ.

CH_3NO_2 entspricht. Indessen habe ich hier keinen Zurückgang constatiren können, was doch kein Beweis dafür ist, dass ein solcher nicht stattfindet, sondern nur andeutet, dass die Labilität, wie übrigens zu erwarten war, und schon festgestellt ist, eine überaus grosse ist. So ist zum Beispiel bei dem den oben erwähnten Körpern sehr nahe stehenden Dinitroäthan die Umlagerungsgeschwindigkeit so gross, dass dieselbe sich nicht hat fassen lassen können, und bei Nitromethan ist die Sache schon mit Schwierigkeiten verbunden.

Es wäre auch von Interesse zu sehen, wie sich der Temperaturcoefficient zwischen den beiden μ_∞ bei 0° und 25° verhält. Da wäre zu erwarten, weil dann vollständige Dissociation vorliegt, dass keine Abnormitäten sich zeigen sollte, sondern vielmehr ein Coefficient von C:a 0.015 à 0.016 auf μ_{25° bezogen sich ergeben sollte.

Aus der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei 0°

$$\mu_{64} = 48.5$$

lässt sich μ_∞ für das Oxazolon selbst berechnen, und zwar mit Benutzung der von DAVIDSON¹ gefundenen Ziffern. Wenn man annimmt, dass alle Kaliumsalze in derselben Verdünnung ebenso weit von ihrem Grenzwert μ_∞ entfernt sind, kann man μ_∞ für das Kaliumsalz des Oxazolons so finden. Nach DAVIDSON ist der Differenz $\mu_\infty - \mu_{64}$ für KCl

$$77.8 - 72.2 = 5.6.$$

Durch Addition von dieser Differenz zum Werth 48.5 erhalten wir für unser Kaliumsalz

$$\mu_\infty = 48.5 + 5.6 = 54.1$$

und durch Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des Ka-

¹ Dissertation Würzburg 1898.

liums bei 0°, 39.0 (DAVIDSON) die Wanderungsgeschwindigkeit des Oxazolons A_0

$$A_0 = 54.1 - 39.0 = 15.1$$

Und daraus endlich durch Addition des Geschwindigkeitzahl des Wasserstoffs¹, 205.8, μ_∞ des Oxazolons bei 0°

$$\mu_\infty = 15.1 + 205.8 = 220.9$$

$$\mu_\infty = 221 \text{ (rund).}$$

Bei 25° ist nach OSTWALD², weil die Säure aus 13 Atomen besteht, rund

$$\mu_\infty = 357$$

eine Schätzung, welche auch hier berechtigt ist. Eine experimentelle Controlle habe ich bei der analogen Violursäure gemacht und völlige Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem gefundenen Werth constatirt, weshalb ich es hier als unnöthig erachtet habe. Daraus berechnet sich der Temperaturcoefficient $C_0 - 25^\circ$ auf μ_{25° bezogen

$$C_0 - 25^\circ = \frac{357 - 221}{357 \cdot 25}$$

$$C_0 - 25^\circ = 0.0152$$

Die oben gemachte Vermuthung hat sich also bestätigt. Bei vollständiger Dissociation erhält man den normalen Coefficienten, welcher nur auf die verminderte innere Reibung der Ionen bei Temperaturerhöhung zurückzuführen ist. Um so deutlicher tritt denn hervor, dass die bei mässigen Verdünnungen auftretenden abnormen Werthe mit Dissociationsänderungen und damit zusammenhängenden Umlagerungserscheinungen zu thun haben. Mit Hilfe dieses Temperatur-

¹ Buchner. Privatmittheilung.

² Handbuch Physiko-chemische Messungen.

coefficienten lässt sich jetzt ein Annäherungswerth von μ_∞ bei $35^\circ.5$ erhalten, eine Rechnung, welche zulässig ist, weil eben bewiesen ist, dass zwischen 0° und 25° in unendlicher Verdünnung normale Verhältnisse vorliegen. Die experimentelle Bestimmung aus dem Kalisalze lässt sich nicht ohne weiteres machen, weil die nöthigen Wanderungsgeschwindigkeiten bei $35^\circ.5$ nicht bestimmt sind.

$$\mu_\infty, 35^\circ.5 = 414$$

Die Unsicherheit, mit welcher dieser Ziffer beheftet ist, (wahrsch. zu gross. Werth) spielt für die folgende Berechnung des Dissociationsgrades und der Dissociationsconstanten bekanntlich keine Rolle, weil sogar ein Fehler von ein Paar Einheiten bekanntermassen keinen zu berücksichtigenden Einfluss ausübt. Aus den Untersuchungen von JAHN¹ und EULER² geht hervor, dass der Dissociationsgrad und der Dissociationsconstante von der Temperatur so gut wie *unabhängig*, bezw. sehr wenig abhängig ist. Das kann nicht hier der Fall sein. Aus den Ostwald'schen Formel

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v} = k$$

habe ich die folgenden Werthe für $100 k$ erhalten

t	$100 k$
0°	0.00080 ³
25°	0.00347
$35^\circ.5$	0.00586,

¹ Zeitschr. Ph. Ch. 16.88.

² Zeitschr. Ph. Ch. 21.257.

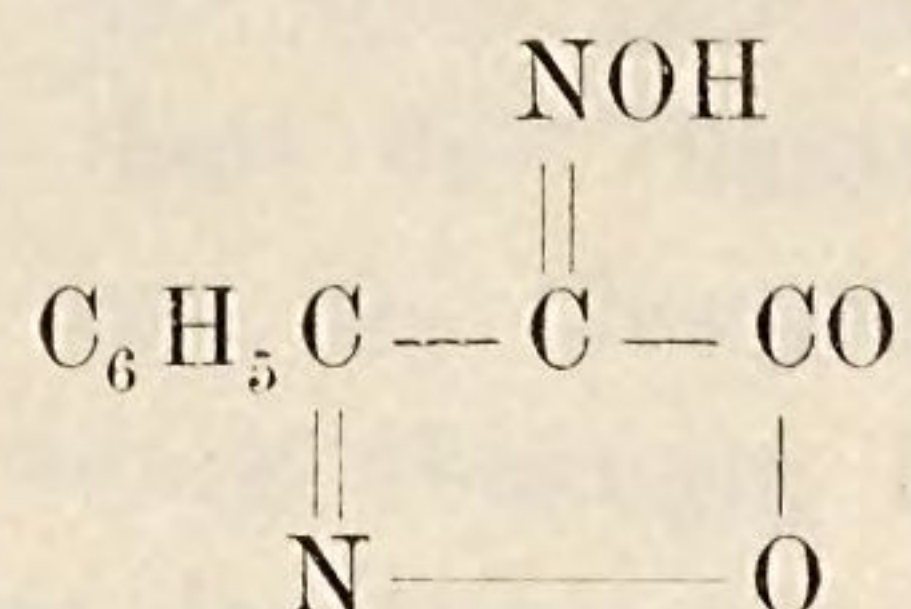
³ Aus dem Werth $\mu_{512} = 13.7$ erhalten; aus $\mu_{128} = 7.1$ wird $100 k =$

welche Zahlen auch eine ganz enorme Steigerung zeigen und auf ganz abnorme Verhältnisse hindeuten, die im theoretischen Theil näher besprochen sind.

0.00083 gefunden, was unter den vorhandenen labilen Verhältnissen als eine sehr gute Übereinstimmung anzusehen ist. Dagegen wird aus dem Werth $\mu_{32} = 4.1$ die Zahl $100 k = 0.00109$ berechnet, eine Ziffer, die wie ich früher auseinandergesetzt habe, zu hoch ist. Aus gegebenen Gründen habe ich die Ziffer 0.00080 in die Tabelle eingeführt.

Versuche mit Oximidophenylisoxazolon.

Um einige Parallelerscheinungen zu finden, und somit die vorher gefundenen Thatsachen zu stützen, wurde eine Versuchsreihe mit der dem Oximidomethyloxazolon entsprechenden Phenylverbindung



gemacht. Der Körper ist früher von CLAISEN¹ dargestellt worden. Indessen unterscheiden sich seine Darstellungsmethode und Angaben über denselben etwas von den meinen.

Zunächst wurde aus Benzoylessigester mittel Hydroxylamin das Phenyloxazolon² dargestellt und aus diesem durch Nitrosirung (Claisen) das Oximidophenyloxazolon gewonnen. Das erhaltene Rohprodukt, ein schwach gelbliches Pulver, wurde zur Reinigung in Äther aufgenommen, wobei eventuel unangegriffenes Phenyloxazolon zurückbleibt, mit

¹ Ber. 24.

² Hantzsch Ber. 24.

Glaubersalz getrocknet, und mit Petroläther gefällt. Sofort fällt dann ein schwach gelblicher oder beinahe weisser Körper in prachtvoll glänzenden Blättchen aus. Aus der Mutterlauge crystallisirt beim Verdunsten ein schärfer gelber, feinkörniger Körper. Die gelblichweissen Blättchen schmolzen unter Zersetzung bei 137° — 38° , während die schärfer gelben Körner bei 150° unter Zersetzung schmolzen. Im Exsiccator über Nacht ging doch der erste Körper augenscheinlich in den Zweiten über unter Verlust eines Molekuls Wasser

0.0710 gr. Substanz verlor (lufttrocken)

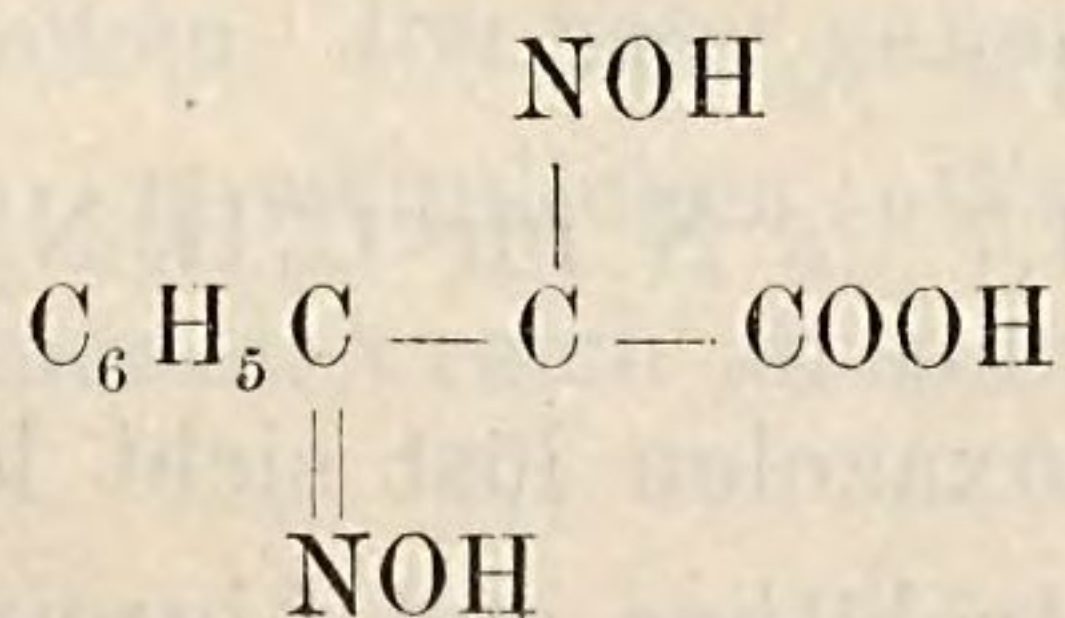
0.0060 gr. H_2O

Gef. 8.5 % H_2O

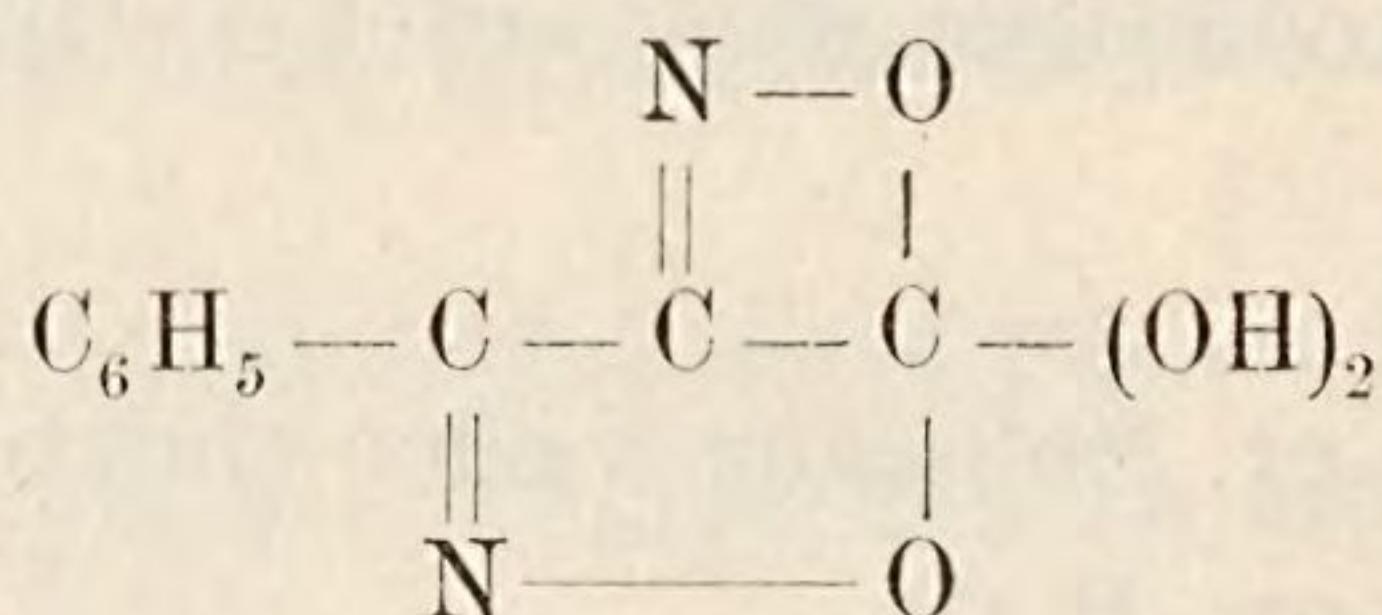
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$

8.6 % H_2O

Aus einem Grossversuch mit C:a 10 gr. Substanz berechnete ich 8.4 % statt 8.6 %; im Allgemeinen zu wenig. Verschiedene Präparate wurde dargestellt; der Schmelzpunkt differirte 137° — 140° . Die Farbe wechselte danach auch, ebenso der Wassergehalt. Bei den farblosesten Präparaten war der Schmp. 137° und der Wassergehalt bis 8.5 %. Dieser Körper scheint also bisweilen etwas von dem wirklichen durch Anhydrisirung entstandenen Oxazolon zu enthalten. Dass er wohl aus der, dem Oxazolon entsprechenden, Glyoximcarbonsäure (mit Spuren von etwas Oxazolon)



besteht, ist jedoch sehr unwahrscheinlich, weil NUSSBERGER diese Säure vorübergehend als *ein Oel* isolirt hat, und noch mehr: dieses Hydrat *gibt mit Ammoniak ebenso kräftige Rothfärbung als das wirkliche wasserfreie Oxazonon*, was nicht der Fall sein könnte, wenn die offene Säure hauptsächlich vorläge, da dieselbe farblose, oder schwach gelbliche Salze liefert. Vielmehr muss man diesen Körper als ein labiles Hydrat von der Formel



aufzufassen. Aus dem gelben körnigen Körper, der dem wirklichen Oxazonon entspricht, kann man durch Umcrystallisiren aus Wasser wiederum dasselbe, fast farblose Hydrat darstellen.

Wenn der erste fast weisse Körper im Exsiccator aufbewahrt wurde, stieg sein Schmelzpunkt allmählich von $137^\circ - 140^\circ$ bis 150° , wo derselbe constant wurde, ungefähr nach 24 Stunden; gleichzeitig veränderte der Körper sein Aussehen, indem er in einen feinkörnigen, schärfer gelben überging, welcher *das reine Oximidophenyloxazonon* darstellt. Die Analyse lieferte folgendes:

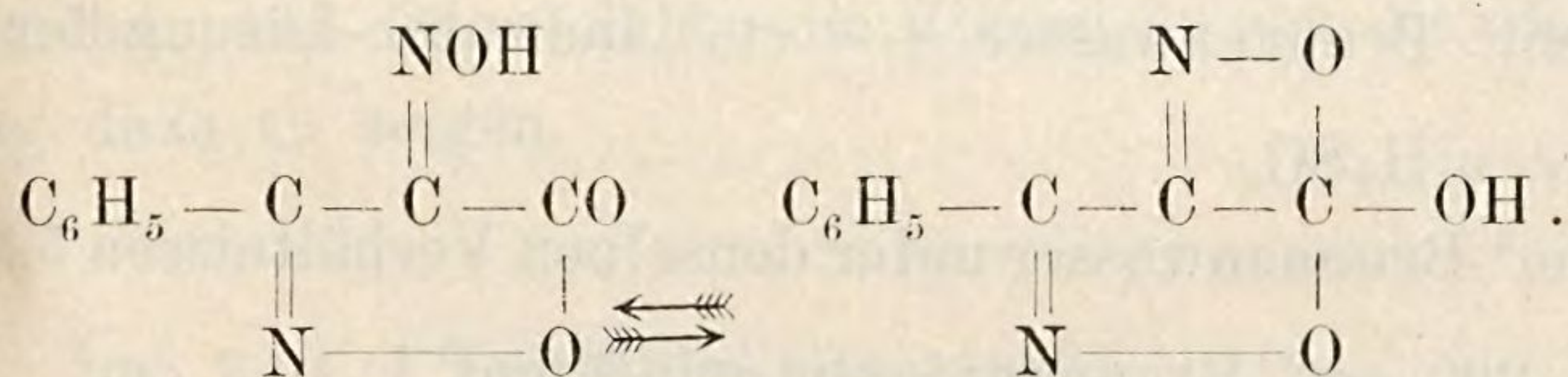
0.1000 gr. Substanz ergab 13.0 cm^3 feuchten Stickstoff bei $12^\circ.4$ und 748 mm. Druck (abzüglich 0.3 cm^3 Luft aus Kohlensäureapparat).

Gef. $14.8 \text{ } \%$ N.

Ber. $14.7 \text{ } \%$ N für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$.

Das Oximidophenyloxazonon löst sich leicht in Alkohol und Äther, kaum in Petroläther und Ligroin. In Wasser ist es

in der Kälte sehr schwerlöslich in der Wärme etwas leichter. Hier tritt auch die eigenthümliche Erscheinung ein, dass eine Lösung, welche in der Kälte schwach *röthlich* war, in der Wärme bedeutend stärker *roth* gefärbt wird, um wieder beim Erkalten die ursprüngliche Farbe anzunehmen: ein Beweis, dass auch hier eine tautomere Umlagerung vorliegt. Jedoch ist die Farbenänderung hier nicht so ins Auge fallend, weil der Körper selbst an und für sich ja gelb gefärbt ist. Bei verdünnten Lösungen tritt das Phänomen doch sehr deutlich hervor. Und besonders ist da ins Auge fallend, dass der *gelbe* Körper eine roth-violette Lösung giebt. In Alkohol und Äther löst er sich dagegen gelb oder orange auf; auch hier scheint also das Wasser und in noch höherem Grade die Alkalien die Umlagerung hervorzurufen. Die Formelerklärung wäre



Durch Säurezusatz geht die Farbe zurück um in den verdünnten Lösungen des Oxazolons einem schwachen orange-gelblichen Stich Platz zu geben, eine Farbe, welche dem Oxazon als solchem zukommt.

Die Färbung mit Alkalien ist sehr intensiv. Das Oxazon kann somit als Indicator benutzt werden. Da dasselbe stärkere Säure als Kohlensäure ist, kann man es auch bei kohlensauren Alkalien brauchen. Ich habe nebenbei einige Versuche mit dem hiesigen gewöhnlichen Wasserleitungswasser¹ angestellt, welches ziemlich reich an saurem Calciumcarbonat

¹ Würzburg.

war. Dabei muss man doch darauf Acht geben, dass die zugesetzten Tropfen von dem Indicator auch in reinem Wasser eine, wenn auch sehr schwache, röthliche Färbung hervorrufen.

So zum Beispiel habe ich constatirt, dass 1 cm³ von einer alkoholischen Lösung des Oxazolons (2 gr. in 100 cm³ Alkohol) in reinem Wasser (dazu wurde Leitfähigkeits-Wasser gewählt) eine Färbung hervorruft, welche durch 0.7 cm³ $\frac{1}{10}$ H₂SO₄ wieder verschwindet. Das Verschwinden beruht darauf, dass die Dissociation des schwach sauren Oxazolons zurückgedrängt und der Körper auch umgelagert wird. Durch die Versuche habe ich folgende Ziffern gefunden.

100 cm³ Brunnenwasser + 1 cm³ Indicator-Lösung brauchte
5.5 cm³

$\frac{1}{10}$ n H₂SO₄

100 cm³ Brunnenwasser + $\frac{1}{2}$ cm³ Indicator-Lösung 5.2 cm³

$\frac{1}{10}$ n H₂SO₄

100 cm³ Brunnenwasser unter denselben Verhältnissen 5.3 cm³

200 cm³ Brunnenwasser mit 1 cm³ I. 10.6 cm³

200 cm³ „ „ 1 cm³ „ 10.5 cm³

300 cm³ „ „ 1 cm³ „ 15.5 cm³

300 cm³ „ „ 1 cm³ „ 15.4 cm³.

Nach Abzug von der zu Entfärbung nöthigen Menge resp. 0.7 und 0.35 cm³ werden die Ziffern im Mittel.

100 cm³ Brunnenwasser fordert 4.87 cm³ Säure

200 cm³ „ „ 9.85 cm³ „

300 cm³ „ „ 14.75 cm³ „

Zum Vergleich habe ich Versuche mit Methylorange an- gestellt.

Diese ergaben

100 cm ³	Wasser fordert	4.9 cm ³	Säure
200 cm ³	„ „	9.8 „	„
300 cm ³	„ „	14.8 „	„

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung gut. Bei kleinen Titrationsversuchen brauchen natürlicherweise nur ein Paar Tropfen Indicatorlösung zugesetzt zu werden statt eines oder eines halben Cubikcentimeters, so dass die Correction beinahe wegfällt; für 2 à 3 Tropfen von der angewandten Indicator-Lösung, sollte ein Abzug von ungefähr 0.05 cm³ in Rechnung kommen (bezogen auf $\frac{1}{10}$ Normalsäure). Da aber der Umschlag bei Methylorange wohl als ebenso gut bezeichnet werden kann, dürfte wohl die Sache keine praktische Bedeutung haben. Ich habe doch später die Methode bei Analyse des Kaliumsalzes des Oximidophenyloxazolons verwendet, und führe daher die Ziffern an um die Berechtigung dazu zu zeigen.

Leitfähigkeitversuche.

Ein Paar Leitfähigkeitversuche wurden auch mit dem Oximidophenyloxazon gemacht. Es löst sich aber sehr schwer in kaltem Wasser. Eine Lösung $\frac{1}{512}$ normal ergab nach 24 Stunden den Werth (bei 0°.)

$$\mu_{512} = 125.1,$$

der darauf hindeutet, dass die Aufbrechung in Glyoximcarbonsäure vor sich gegangen ist. Dem gemäss hielt sich auch diese Leitfähigkeit constant. Wenn man dagegen von einer alkoholischen Lösung des Oxazolons etwas ins Wasser eingiesst und die so erhaltene Lösung direkt

untersucht, kann man ein ausserordentliches rapides Zunehmen der Leitfähigkeit constatiren. Ich habe auf absolute Messungen verzichten müssen, weil die Constante α in der für die Berechnungen zu verwendenden Formel¹

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{2} \right)^2$$

nicht unter diesen labilen Verhältnissen zu bestimmen ist. Indessen theile ich hier einige Ziffern mit um einen Begriff von dem Verlauf zu geben. Zu 20 cm³ Wasser auf 25° vorgewärmt wurde 1 cm³ einer Oxazolonlösung (methyllalkoholisch, 2 gr. pr. 100 cm³, ebenfalls vorgewärmt) zugesetzt. Dabei ergaben sich folgende Werthe für die sp. Leitfähigkeit λ

	$\lambda \cdot 10^{-4}$
Zeit 0 min	1.82 extrapolirt
„ 1 „	1.91
„ 5 „	2.43
„ 10 „	3.16
„ 15 „	3.88
„ 20 „	4.41
Stunden 18	6.42 (constant).

Also ein Zuwachs von 142% in zwanzig Minuten oder 7.1% pro Minute. Auf der Wheatstonesche Brücke muss der Schleifkontakt c:a 11 mm. pro Minute geändert werden, was als eine sehr rapide Zunahme bezeichnet werden kann.

Ein Gleichgewichtszustand liegt hier, wie bei dem Oximidomethyloxazolon, vor zwischen offener Säure und Oxazolon, obgleich hier die Neigung zur Bildung einer Carbon-

¹ Vgl Arrhenius Zeitsch. Ph. Ch. 9.

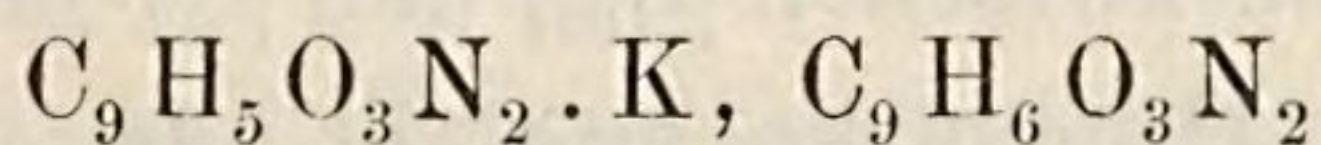
säure augenscheinlich grösser ist. Dass ein Gleichgewichtszustand vorliegt kann man hier, wie bei der Methylverbindung, so constatiren, dass man zuerst das Oxazon mittels überschüssiger Natronlauge aufbricht, mit Salzsäure die Säure in Freiheit versetzt und dann entweder *vorsichtig* mit Natron, oder mit Ammoniak versetzt. Dabei tritt immer Rothfärbung, obgleich schwach, wieder ein. Man kann die Rothfärbung leicht übersehen bei Verwendung von Natronlauge, wenn man dieselbe zu schnell zufügt; das vorhandene Oxazon wird dann sofort wieder aufgebrochen. Bei Ammoniak braucht man das nicht zu befürchten.

Salze von Phenyloximidoisoxazon.

Durch Versetzung von Kaliumäthylat in berechneter Menge zu einer in Kältemischung abgekühlten abs. alkoholischen Lösung von dem Oxazon erhält man sofort eine gelbe Fällung, welche, wenn die Hälfte von Kaliumäthylat zugesetzt ist, sich lebhaft violett färbt. Hier liegen, wie zu erwarten war, dieselben Verhältnisse wie bei der Methylverbindung vor. Das zuerst ausfallende gelbe Pulver ist somit ein

Saures Salz

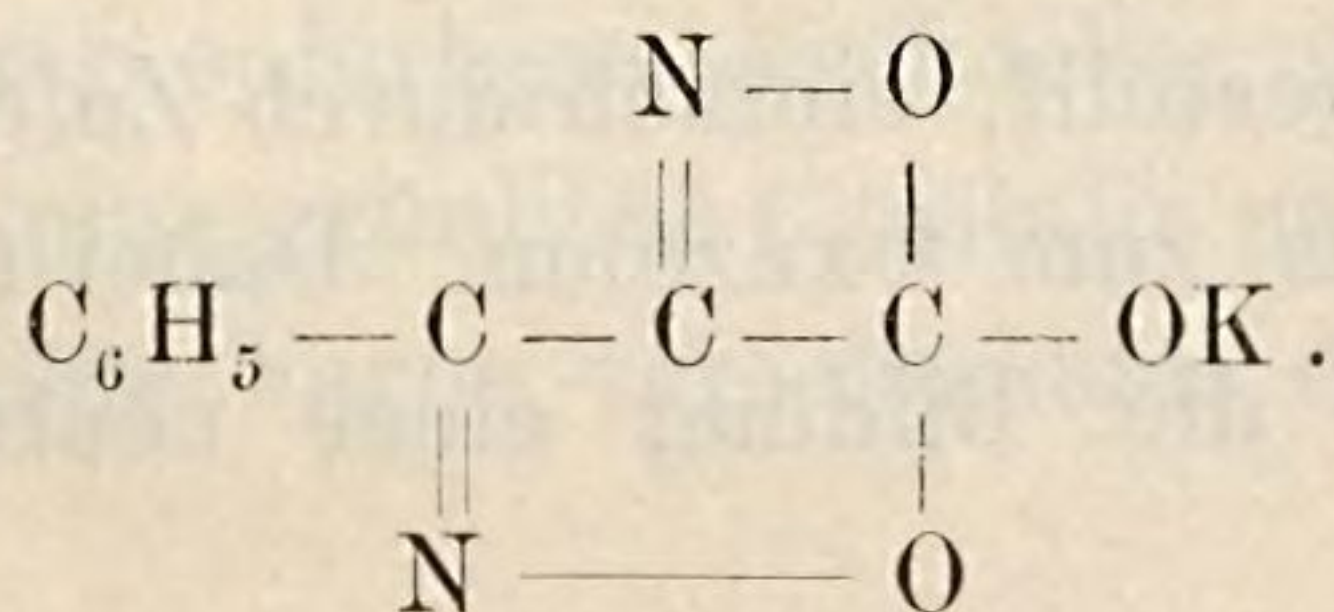
mit 2 Molek. Säure



und die später entstehende violette Substanz das

Neutralsalz

des Oxazolons



Mit kaltem Alkohol und abs. Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet, war es sofort analysenrein.

Ber. für $C_9H_5O_3N_2 \cdot K$. 17.0 % k.

Gef. (durch Titration) 17.0 %.

0.0595 gr. Salz brauchte $2.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} n \text{ HCl}$.

Das Salz ist von einer prachtvoll violetten Farbe und verhältnissmässig sehr beständig. Im Exsiccator hält es sich lange Zeit unverändert, ebenso in wässriger Lösung, welche doch nach einiger Zeit ihre rothe Farbe verliert und gelb wird. Dabei riecht die Lösung stark Bittermandelähnlich. Im Gegensatz zu der Leitfähigkeit des Oxazolons steht die constant bleibende Leitfähigkeit von dem Kaliumsalz. Man kann es tagelang aufbewahren und erhält immer dieselben Ziffern. Ich theile hier die Leitfähigkeitsmessungen bei 0° von $\frac{1}{32} n$. Lösung mit

v. = 32	$\mu = 46.6$
64	$\mu = 47.4$
128	$\mu = 49.1$
256	$\mu = 50.0$
512	$\mu = 50.6$
1024	$\mu = 51.2.$

Die totale Differenz zwischen μ_{1024} und μ_{32} ist 4.8, was völlige Abwesenheit von Hydrolyse angiebt, denn für Chlorkalium ist die entsprechende Differenz 5.7. Die Lösungen reagiren auch neutral.

Ammoniaksalze

wurden auch dargestellt, einfach durch Zuleitung von trockenem Ammoniakgas zum Oxazon. Dabei trat sofort Rothfärbung ein und die Bildung eines neutralen Salzes erfolgte.

0.1287 gr. Oxazon nahmen
 0.0210 „ Ammoniak auf
 Ber. 9.0 % Gef. 9.3 %.

Auch durch Einleitung von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Oxazolons oder in eine Aufschlammung in Benzol oder Ligroin lässt es sich gewinnen. Dabei ist bemerkenswerth die sofort eintretende Umlagerung, die für die Salzbildung günstig ist, ebenso wie beim Methyloximidooxazon.

Aus dem Kaliumsalz wurde mittels Silbernitrat im abs. methylalkoholischer Lösung das

Silbersalz

dargestellt, welches als ein blassrothes, bei Erwärmen gewaltsam explodirendes Pulver erhalten wurde. NUSSBERGER¹ giebt ein *weisses* Silbersalz an, welcher Irrthum wiederum mit der in wässriger Lösung ausserordentlich leicht stattfindenden Umwandlung in Glyoximcarbonsäure (vgl. die Leitfähigkeitszahlen) zusammenhängt.

Esterificirung des Oxazolons.

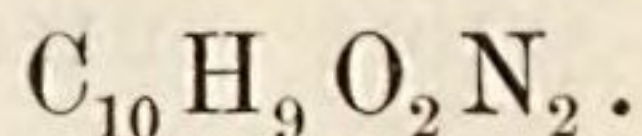
Das Kaliumsalz des Oxazolons setzt sich mit Jodmethyl gar nicht um. Dagegen mit Silbersalz geht die Reaction schon in der Kälte vor sich. Das mit abs. Äther übergossene Salz wurde mit Jodmethyl versetzt; sofort trat Gelbfärbung des Silbersalzes ein, und die ätherische; Lösung wurde intensiv grün gefärbt. Nach Abdunsten im Vacuum blieb ein Gemisch von einem grünlichen Oel und einem Crystallbrei zurück. Durch sofortiges Auskochen mit Petroläther ist es mir gelungen einige grünliche Crystalle zu erhalten. Schmp. 95°—96°. Die grüne Farbe verschwindet doch ziemlich bald

¹ l. c.

und aus der so entstandenen theerigen Masse kann man mit Ligroin oder Alkokol einen gut krystallisirenden gelben Körper nach einigen Umcrystallisationen rein erhalten.

Die Analyse stimmte auf den gesuchten

Methylester des Oximidooxazolons



0.1104 gr. Substanz ergaben

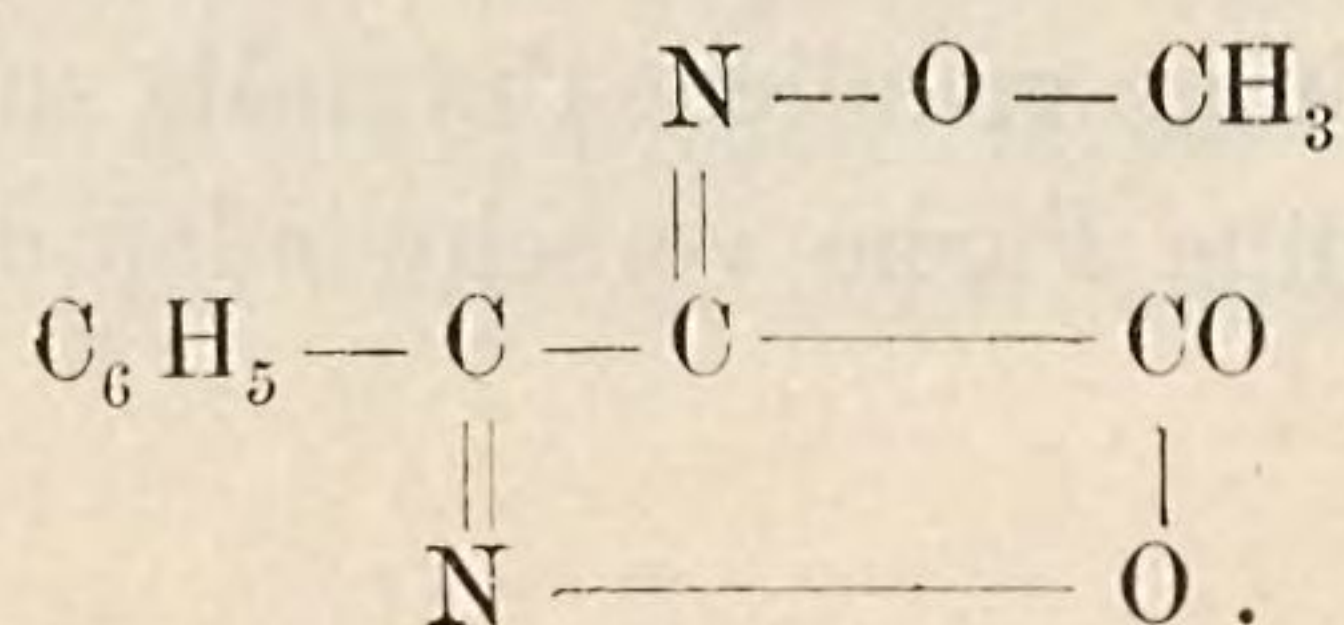
0.2378 gr CO_2 und 0.0406 gr. H_2O

Gef. 58.8 % C. 4.1 % H

Ber. 58.8 % C. 3.9 % H.

Dass NUSSBERGER bei seinen Esterificirungsversuchen keine Resultate bekommen hat, rührt wohl von seinem unreineren Präparaten her. Indessen ist auch die Ausbeute bei sorgfälliger Arbeit sehr schlecht, obgleich entschieden besser als bei dem Methyloximidooxazolone.

Der Ester, welcher bei 95° — 96° zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt um wieder zu einem gelben Körper zu erstarren, löst sich sehr schwer in Wasser, Ligroin, und Petroläther, leicht dagegen in Alkohol und Äther; in allen Lösungsmitteln (Wasser auch) mit schwach grünlich — gelber Farbe und zeigt bei Temperaturänderung *keine Farbenänderung*. In Natronlauge löst er sich jetzt *ohne Rothfärbung* auf und fällt durch Säuren weiss aus. Auf die Thonplatte gestrichen, wird er nach dem Trocknen wieder gelb. Auf dieselbe Weise verhält er sich aus Wasser crystallisirt. Dies deutet darauf hin, dass der Ester die Formel



besitzt und in Wasser und Natronlange die typische Aufbrechung zeigt, dadurch charakterisirt, dass die gelbe Farbe verschwindet um wieder bei Anhydrisirung zurückzukommen; zu gleicher Zeit kommt der vorige Schmp. 95° — 96° wieder.

Was das grüne Oel ist, oder in welcher Beziehung es zu dem gelben Körper steht zu entscheiden, ist mir nicht, trotz vielen Versuchen, gelungen. Die oben erwähnten aus Petroläther erhaltenen grünen Crystalle gingen doch sehr bald in gelbe über. Ob hier z. B. zwei Isomeren vorliegen, lässt sich also nicht mit Sicherheit festsetzen. Jedenfalls entsteht der grüne Körper (wie bei der Methylverbindung) durchaus nicht in untergeordneter Menge.

Der Hauptzweck der Esterificirung, dass durch Festlegung des die Tautomerie bedingenden Wasserstoffatoms die mit Säuren vorher eintretende Rothfärbung nicht mehr stattfindet, ist jedenfalls erreicht, ebenso dass der Körper jetzt die Eigenschaft verloren hat, sich an und für sich in Wasser weder roth zu lösen, noch bei Temperaturänderungen seine Farbe zu wechseln.

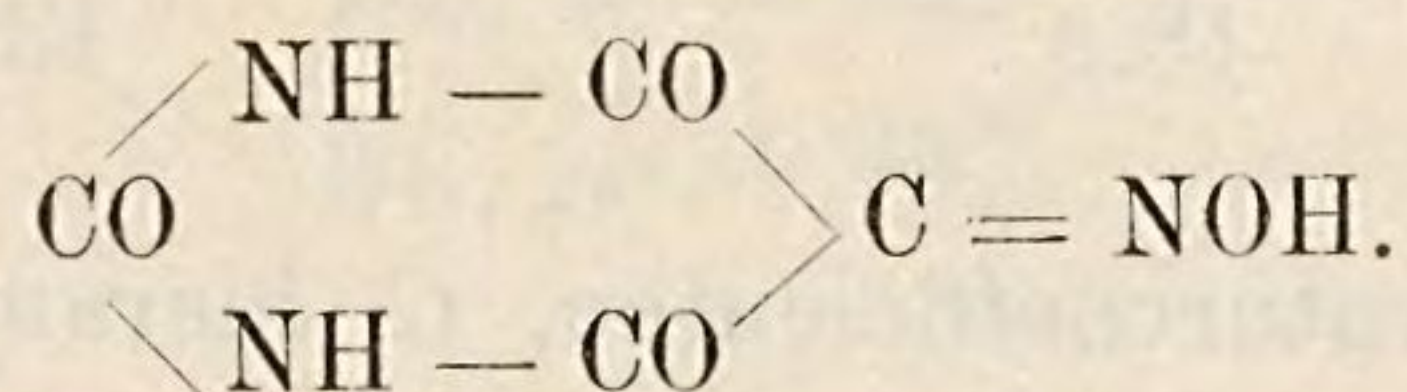
Versuche mit Violursäure.

Nach Cérésolé¹ erhält man die Violursäure, oder Nitrosobarbitursäure, aus salzsaurem Hydroxylamin und Alloxan. Da seine Methode etwas umständlich ist (neutralisieren mit Baryt, einleiten von CO₂, auskochen von violursaurem Baryum und später Zersetzung desselben mit Schwefelsäure) habe ich eine kürzere und ziemlich ausgiebige Methode verwendet. Nachdem es sich als unzweckmässig gezeigt hatte freies Hydroxylamin zu verwenden, ebenso die allmählich entstandene Salzsäure aus dem salzsauren Hydroxylamin durch Alkali oder kohlensaures Alkali zu beseitigen, stellte es sich heraus, dass einfaches Erhitzen von Alloxan auf dem Wasserbade mit salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung unter den richtigen Konzentrationsbedingungen das beste Resultat lieferte. Aus 20 gr. Alloxan (1 Molek.) und 10 gr. salzsaurem Hydroxylamin (1¹/₂ Molek.) in 150 gr. Wasser gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade gelassen, erhält man direkt durch Auscrystallisiren 12.5 gr. reine Violursäure. (Dass Gefäss wurde mit Eis gekühlt). Aus den Mutterlangen kann man durch Eindunsten noch 2 gr. erhalten. Doch darf man das Eindampfen

¹ Ber. 16.1133.

nicht zu weit treiben, weil sonst die Salzsäure wieder Hydroxylamin abspaltet.

Man erhält so die Violursäure direkt rein in gut ausgebildeten, schwach gelblichen Crystallen, die in dem reinsten Leitfähigkeitswasser gelöst die charakteristische veilchenblaue Färbung hervorruft, die den Entdecker BAEYER veranlasst hat der Verbindung den Namen Violursäure zu geben. Zwar wurde diese Violettffärbung von MAGNANINI¹ bestritten, indem er behauptete mit ganz reinem Wasser farblose oder nur schwach gelbliche Lösungen erhalten zu haben, und eine Färbung dem Alkaligehalt des Wassers (aus dem Glase herrührend) zuschrieb. WAGNER² hat indessen gezeigt, dass auch mit dem besten Leitfähigkeitswasser violett gefärbte Lösungen entstehen, und dass somit die Farbe der Violursäure selbst, respektive den Violursäureionen zukommt. Der Gedanke lag dann also nahe, dass man hier bei dieser Säure, welcher die Formel



zuertheilt wird, einige ähnliche Tautomerierscheinungen wie bei den vorher behandelten Oxazolonen nachweisen könnte.

In der That zeigte sich auch hier, dass die Farbe von der Temperatur abhängig ist, was von Bedeutung ist, um eine Umlagerung nachzuweisen und zu gleicher Zeit die Wagnersche Anschauung stützt; zwar ist es hier schwieriger wahrzunehmen, weil die Differenzen nicht so gross sind, und es ist daher begreiflich, dass es früher übersehen worden

¹ Zeitschr. Ph. Ch. 12.

² Zeitschr. Ph. Ch. 12, 314.

ist. Es lässt sich indessen ganz gut zeigen, indem man zwei gleiche Kolben mit derselben Violursäurelösung füllt, die eine in Eis bringt und die andere erwärmt. Die in Eis gekühlte zeigt dann eine viel blässere Färbung, welche bei Wiedererwärmen bedeutend stärker wird. Um die Ionenbildung quantitativ zu verfolgen habe ich daher die Leitfähigkeiten für $\frac{1}{32}$ normal Violursäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und die Temperaturcoefficient, auf $\mu_{0^{\circ}}$ bezogen, ausgerechnet. Zum Vergleich habe ich die Zahlen für Lävulinsäure ($v = 33.3$), welche von ungefähr derselben Stärke ist, auch angeführt.

Violursäure		Lävulinsäure
Temp.	μ 32	μ 33.3
0°	4.7	5.8
14° .5	7.8	8.3
25° .0	10.4	9.9
35° .5	13.3	11.5
54° .1	18.8	13.3.

Die Temperaturcoefficienten, C , hieraus berechnet, sind

Violursäure		Lävulinsäure
$C_{0^{\circ}-14^{\circ}.5}$	0.0456	0.0297
$C_{0^{\circ}-25^{\circ}.0}$	0.0485	0.0283
$C_{0^{\circ}-35^{\circ}.5}$	0.0516	0.0277
$C_{0^{\circ}-54^{\circ}.1}$	0.0555	0.0249.

Die Ziffern, welche hier durch die Abwesenheit der lästigen Nebenreactionen leichter festzustellen und somit auch von grösserer Genauigkeit als bei den Oxazolonen sind, beleuchten sehr gut den Vorgang. Die Leitfähigkeitziffern zeigen einen Zuwachs von 300 %, bei der Lävulinsäure nur

126 $\frac{0}{100}$, während die Temperatur sich von 0° bis $54^\circ.1$ ändert. Durch die Temperaturcoefficienten wird doch das Phänomen am schärfsten charakterisirt. Nicht nur die *abnorme Grösse* derselben, sonder auch hier das *Wachsen* mit der Temperatur statt des typischen Zurückganges, welcher bei der Lävulinsäure stattfindet, zeigt die Abnormität. Es war auch von Interesse hier die für eine Säure so charakteristische Dissociationsconstante zu bestimmen. Um μ_∞ zu erhalten, habe ich die molekulare Leitfähigkeiten des Kaliumsalzes¹ bei 0° und 25° bestimmt; es ergab sich bei $v = 65$.

$$\mu_{0^\circ} = 48.1$$

$$\mu_{25^\circ} = 92.8.$$

Aus diesen Zahlen habe ich mit Hilfe der DAVIDSON'schen und BREDIG'schen Ziffern für die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kaliums und des Wasserstoffs² die molekulare Leitfähigkeit der Violursäure bei 0° und 25° zu

$$\mu_{\infty, 0^\circ} = 221$$

$$\mu_{\infty, 25^\circ} = 357$$

berechnet.

Zur Controlle habe ich die Werthe auch berechnet; weil die Säure 14 Atomen enthält, muss dieselbe nach Ostwald³ die Leitfähigkeit bei 25°

$$\mu_\infty = 356.7.$$

besitzen, und wenn man diesen Werth mit Hilfe des bei

¹ Es reagirt neutral und wird weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure zersetzt, was ich speciell constatirt habe und hier nebenbei bemerke, weil es für die Speculationen im theoretischen Theil von Bedeutung ist.

² Davidson, Dissertation Würzburg 1898, Bredig, Zeitschr. Ph. Ch. 13.

³ Handbuch Physiko-Chemischer Messungen.

dem Methyloximidooxazon für μ_{∞} geltenden, normalen Temperaturcoefficienten 0.0152 umrechnet, erhält man bei 0°

$$\mu_{\infty} = 221.3.$$

Wie hieraus ersichtlich, ist die Übereinstimmung gut. In unendlich verdünnten Lösungen verhält sich die Violursäure durchaus normal, wie auch zu erwarten war, und es ist somit berechtigt μ_{∞} bei 35°.5 mittels dieses Temperaturcoefficienten zu berechnen, ohne dass man einen für die späteren Rechnungen zu berücksichtigenden Fehler begeht. Es ergiebt sich bei 35°.5

$$\mu_{\infty, 35^{\circ}.5} = 414.$$

Aus diesen Ziffern lassen sich jetzt die Dissociationsconstanten k , bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Es ergeben sich folgende Werthe für 100 k.

t	100 k.
0	0.00144
25°	0.00273 ¹
35°.5	0.00333.

Dieselbe Anomalie liegt also hier vor, und zwar, wie man sieht, zeigt sich in sehr prägnanter Weise, dass mit der Farbenänderung eine wachsende Dissociation stattfindet und somit auch eine Umlagerung mit grosser Wahrscheinlichkeit vor sich geht.

Löst man dagegen die Violursäure in Alkohol auf, erhält man eine Lösung, welche eine kaum zu entdeckende gelbliche Farbe zeigt; von roth oder violett ist dagegen keine Spur zu entdecken. Ebenso wenn man zu einer wässrigen Lösung der Violursäure Alkohol zusetzt, verschwindet

¹ Magnanini. Zeitschr. Ph. Ch. 12. hat als Mittelwerth 0.00272.

die violette Farbe allmählich, und die Leitfähigkeit, die von der rothen Form bedingt ist, nimmt auch ab. So zum Beispiel habe ich bei $35^{\circ}.5$ für $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{32} \text{ n.}$ Violursäure $+ 10 \text{ cm}^3$ Alkohol abs. in der so entstandenen $\frac{1}{64} \text{ n.}$ Lösung gefunden

$$\mu_{64} = 4.4$$

und für $10 \text{ cm}^3 + 20 \text{ cm}^3$ Alkohol abs.

$$\mu_{96} = 2.3.$$

Die entsprechenden Ziffern in rein wässriger Lösung sind

$$\mu_{64} = 17.8$$

$$\mu_{96} = 21.4^1$$

Die Ziffern an und für sich beanspruchen ja eigentlich kein Interesse, weil alle Elektrolyten von Alkohol in ihrem Dissoziationsgrad zurückgedrängt wird, aber die zu gleicher Zeit eintretenden Entfärbungen stützen ja die Annahme von einer gleichzeitigen Umlagerung. Ebenso wird natürlich eine alkoholische Lösung durch Wasserzusatz sofort violett gefärbt.

Weiter verschwindet die Farbe bei Zusatz einer anderen Säure — wie zu erwarten war — durch Zurückdrängung der Dissociation. In der Vermuthung, dass Säuren vielleicht einen Einfluss auf die Constitution der Violursäure ausüben könnten, d. h. die eine tautomere Form, und zwar die Farblose, vorzugsweise existiren lassen sollten, habe ich auch diese Zurückdrängung bei $\frac{1}{32}$ normal Violursäure durch $\frac{1}{8} \text{ n.}$ Essigsäure und $\frac{1}{232} \text{ n.}$ Salzsäure quantitativ verfolgt. Indessen scheint das kaum der Fall zu sein, wie aus den Ziffern, die ich in möglichster Kürze zufüge, ersichtlich ist.

¹ Berechnet.

Temp. 25°	Zurückdrängung der mol. Leitf.	
	Essig	Salzsäure
10 cm ³ Violursäure + 10 cm ³ Säure	10.3 Einheiten	10.5 Einheit
10 cm ³ Lävulinsäure + 10 cm ³ Säure	10.3 "	10.4 "
10 cm ³ Violursäure + 20 cm ³ Säure	13.2 "	14.0 "
10 cm ³ Lävulinsäure + 10 cm ³ Säure	13.1 "	13.7 "

Die Differenzen zwischen der Zurückdrängung der Violursäure und derjenigen der Lävulinsäure sind zu klein, als dass man daraus sichere Schlüsse ziehen könnte.

Ebenso habe ich einige Versuche angestellt, in dem ich zu 10 cm³ Kaliumviolurat ($\frac{1}{65}$ n.) 10 cm³ Salzsäure ($\frac{1}{65}$ n.) zugesetzt habe um zu sehen, ob nicht im ersten Augenblicke eine höhere Leitfähigkeit vorkommen würde (vgl. bei Methyloximidooxazon). Indessen habe ich nichts finden können. Die Leitfähigkeit bleibt konstant. Nach Abzug derjenigen des Chlorkaliums bei 0°

$$\mu_{130} = 9.4$$

berechnet

$$\mu_{130} = 9.3.$$

Die Umlagerung scheint also augenblicklich vor sich zu gehen, und in der That verschwindet die ausserordentlich starke Färbung des Kaliumviolurats sofort, um der blassen Farbe welche der Violursäure selbst bei 0° eigen ist, Platz zu geben.

Zwecks Methylierung der Violursäure wurde das

Silbersalz

dargestellt; man erhält es am besten aus Silberacetat und Violursäure als eine blass gelbgrünliche Fällung. Aus der violettgefärbten Mutterlauge crystallisirt später das Salz in dunklen metallglänzenden Blättchen, die jedoch beim Zerreiben wieder blassgrün werden.

Esterificirung der Violursäure.

Das grünliche Silbersalz wurde mit CH_3J in ätherischer Verdünnung versetzt (abs. Alkohol erwies sich nicht als zweckmässig, indem viele rothe schmierige Körper entstanden). Nach ein Paar Tagen wurde der Äther (welcher kaum etwas gelöst enthielt) abgedunstet und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Die zuerst entstandene violette Lösung verfärbt sich bei Abdunsten und wird gelb; aus derselbe crystallisirt denn der Methylester aus. Durch umcrystallisation wird er rein erhalten.

Analysis:

0.1303 gram Substans ergaben

0.0382 gram H_2O und 0.1682 gr. CO_2

Gef. 2.6 % H 35.3 % C.

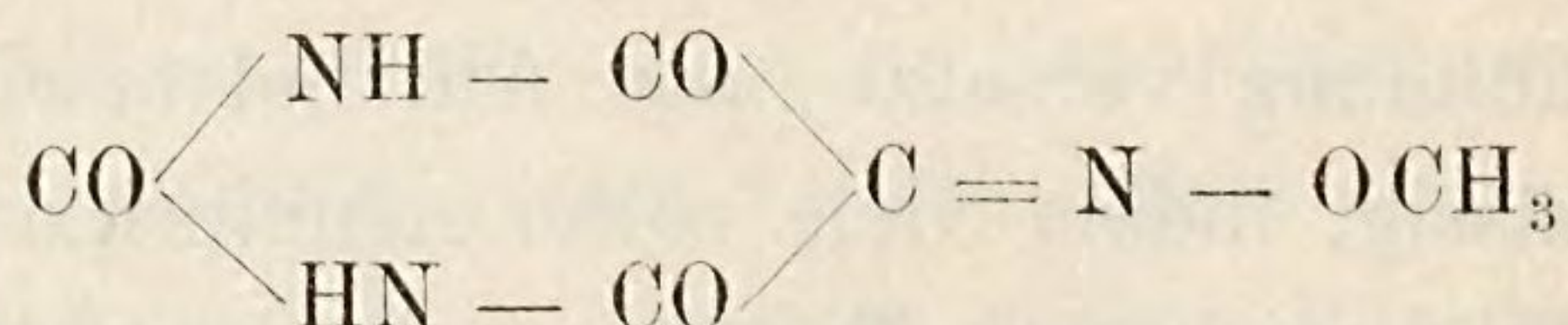
Ber. 2.9 % H 35.2 % C.

Der Ester crystallisirt in kleinen gelben Crystallen, zersetzt sich gegen 270° , löst sich in Wasser mit sehr *schwach gelblicher Farbe*, welche jedoch bei Alkalizusatz etwas gelber wird. (Rührt vielleicht daher, dass eine Salzbildung bei den anderen Wasserstoffatomen unter eventueller Umlagerung

auch stattfindet etwa $N = CO Me$ Statt $CO.N.Me$.) Ein Leitfähigkeitsversuch bei $v = 512$, $t = 25^\circ$ ergab

$$\mu_{512} = 3.2$$

d. h. Der Ester leitet um ungefähr doppelt so gut als Wasser, denn bei dieser Verdünnung ist der für das Leitvermögen des Wassers abzuziehende Werth 1.5. Ob diese kleine Leitfähigkeit ein Abdissociieren des noch restirenden Wasserstoffs andeutet, was sehr möglich ist, oder vielleicht theilweise auf eine Verunreinigung¹ beruht, lasse ich unentschieden. Seinem ganzen Verhalten nach besitzt indessen der Ester die Formel.



Beim Eintreten organischer Complexe scheint also die echte Oximform auch hier bevorzugt zu sein.

Das scheint übrigens im Allgemeinen der Fall zu sein, wie die im theor. Theil besprochenen Verhältnisse der Nitrolsäure und Nitrokörper (nach GRAUL und RINCKENBERGER) zeigen.

Zum Schluss sei noch auf die Farbe einiger Violurate in festem Zustande aufmerksam gemacht, in Übereinstimmung mit der Farbe der Ionen sind die Alkalisalze violett bis roth-violett gefärbt. Dagegen ist das Silbersalz auffallender Weise gelbgrünlich und erinnert in dieser Beziehung an den in festem und gelöstem Zustande gelblichen Ester mit der Gruppe $CNOCH_3$. Es kann danach die Vermuthung nicht ganz unterdrückt werden, dass das Silbersalz in festem Zustande vielleicht eine dem Ester analoge, also vom Ka-

¹ Die Ausbente war *sehr* schlecht und somit war es schwierig vollkommen reines Präparat in einiger Menge zu erhalten.

liumsalz verschiedene, Constitution besitzt, d. h. das Silber an der Oximgruppe gebunden enthalten könnte. Die wässrige Lösung dieses Silbersalzes ist jedoch violett gefärbt, was eine durch Wasser veranlasste Umlagerung in die andere Constitution andeutet.

Diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit wenn man bedenkt, dass andere Silbersalze, wie Cyansilber und Silbernitrit, eine von den Alkalisalzen abweichende Constitution besitzen.

II

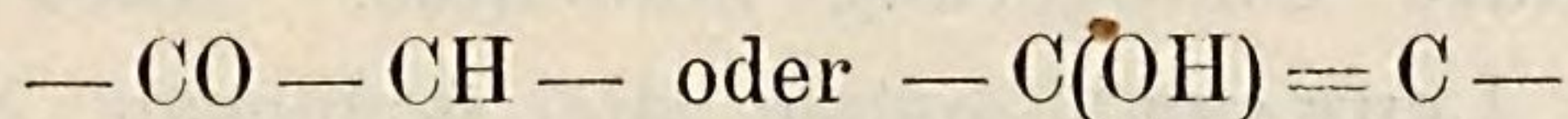
ÜBER EINIGE DERIVATE DES SUCCINYLOBERNSTEIN- SÄUREESTERS.

II

SEITE 111 DER 112. SEITE

111

Durch Untersuchungen von vielen Autoren, dem Entdecker HERRMANN¹, WEDEL², GEUTHER³, v. BAEYER⁴, HANTZSCH⁵ ist das doppelzüngige Verhalten des Succinylobernsteinsäureesters nachgewiesen. Dieser Körper und eine Anzahl seiner Derivate verhalten sich bald als Chinon — bald als Hydrochinonderivate; also existiren sie entweder mit der Atomgruppierung



Da alle chinonartigen Verbindungen als besonderes Merkmal Körperfarbe besitzen, die Hydrochinonderivate dagegen stets farblos sind, so lassen sich hier sehr leicht die tautomeren Umlagerungen beobachten und auch die jedem Körper zukommende Constitution mit Sicherheit feststellen. Besonders schön treten diese Erscheinungen bei einigen halogenisirten Derivaten hervor. So ist zum Beispiel von ZECKENDORF⁶ nachgewiesen worden, dass ein Chlorderivat: der Dichlor-

¹ Ann. 211.306.

² Ann. 219.88.

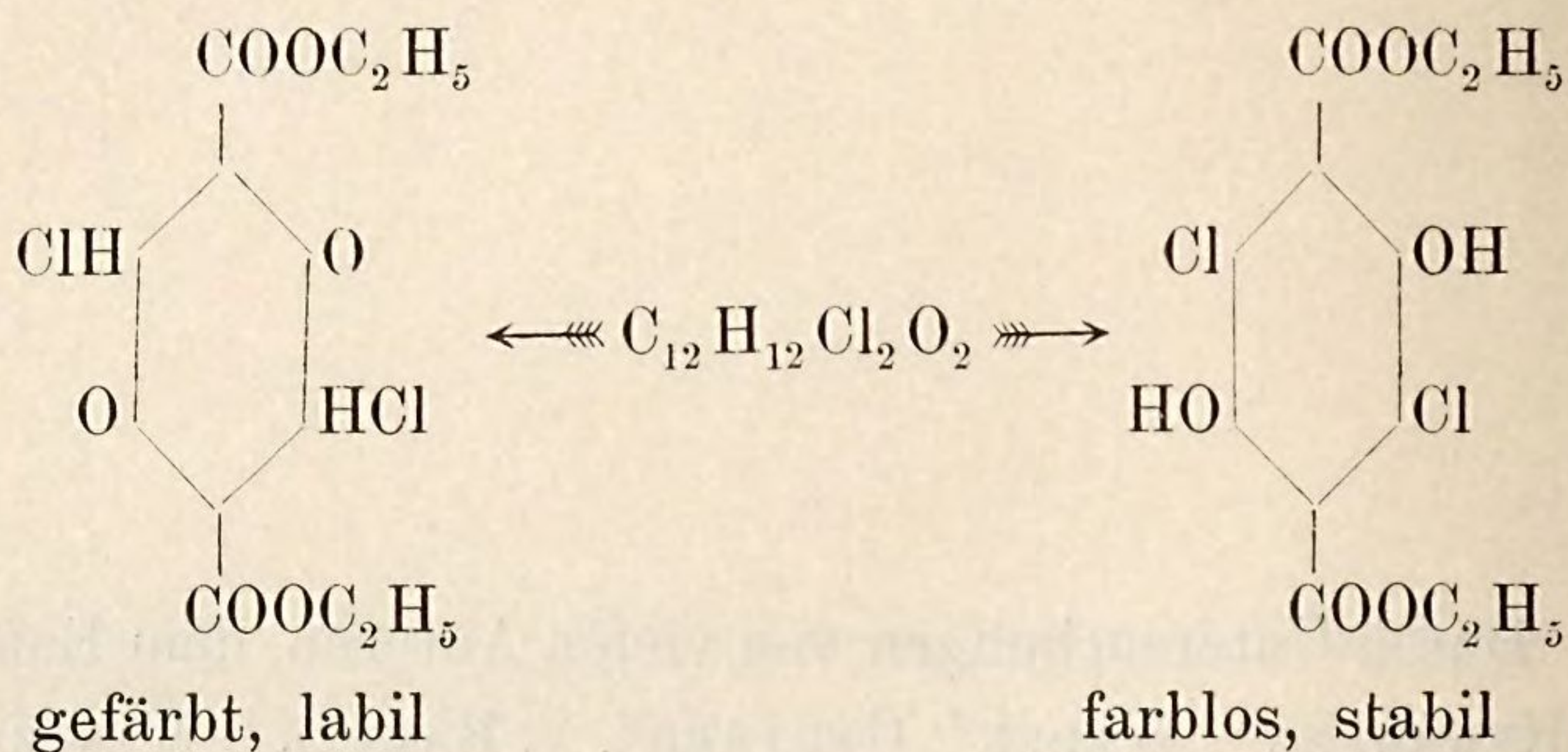
³ Ann. 219.119.

⁴ Ber. 19.428.

⁵ Ber. 21.1754.

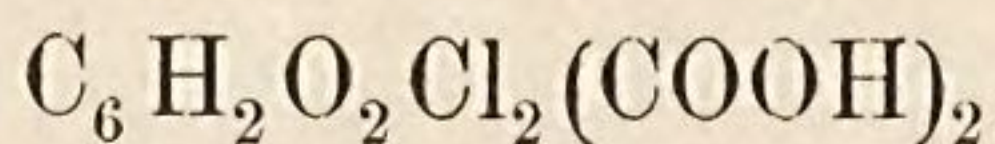
⁶ Ber. 20.1308, 2796.

hydrochinondicarbonsäureester, auch als Dichlorchinonhydrodicarbonsäureester auftreten kann, oder um mit Formeln zu verdeutlichen:



Dichlorchinonhydrodicarbonsäureester. Dichlorhydrochinondicarbonsäureester.

Schon beim Schmelzen der farblosen Crystalle des zweiten Körpers entsteht eine farbige und zwar scharf grüne Flüssigkeit, welche beim Erstarren wieder farblos wird, was auf eine molekulare Umlagerung hindeutet. Nach einer Mitteilung von LEHMANN¹ gehen die farblosen Nadeln des chlorirten Esters unter gewissen Bedingungen, besonders durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses, in gelbgrüne dichroitische Tafeln über, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, sich aber bei gelindem Erwärmen sehr leicht in die farblosen Nadeln zurückverwandeln. Hier kann man sogar also die Tautomerie als Desmotropie² oder vielmehr Isomerie fixiren. Die dem farblosen Körper entsprechende Hydrochinonconstitution ist somit die stabilere. Auch bei der zugehörigen Säure

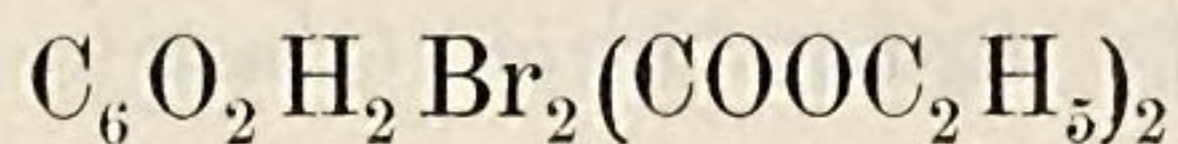


¹ Zeitschr. Ph. Ch. 1.22.

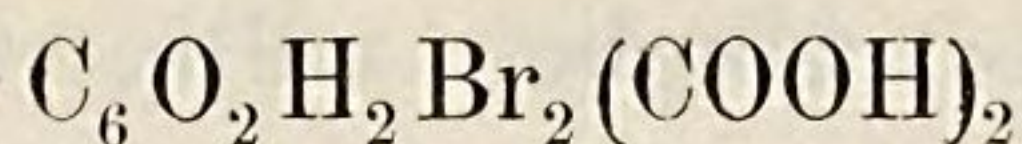
² Vgl. Hantzsch und Herrmann Ber. 20.2802; 21.1754.

wiederholt sich diese Eigenthümlichkeit. HANTZSCH¹ hat auch nachgewiesen, dass die Umlagerung der einen Modification in die andere schon durch den Einfluss verschiedener Lösungsmittel bewirkt werden kann. So zum Beispiel giebt Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelsäure scharf grüne Lösungen von dem farblosen oben erwähnten Ester, während dem Alkohol eine farblose Lösung giebt. Dies ist natürlicherweise so zu erklären, dass unter dem Einwirken des verflüssigenden Lösungsmittels bereits bei gew. Temperatur eine Umlagerung von dem Hydrochinontypus zum Chinontypus in Chloroform, Aceton etc. stattfindet, während man in der farblosen alkoholischen Lösung die Hydrochinonmodification annehmen muss.

BÖNIGER² hat die Verhältnisse bei dem entsprechenden Bromderivat



und bei der dazu gehörigen Säure



untersucht und dieselben völlig den Verhältnissen beim Chlorderivat ähnlich gefunden. Jedoch lag eine grössere Labilität vor, d. h. die gelbe Modification (= Chinonform) liess sich hier nicht so leicht isoliren: die wirkliche Isomerie war schwierig herzustellen.

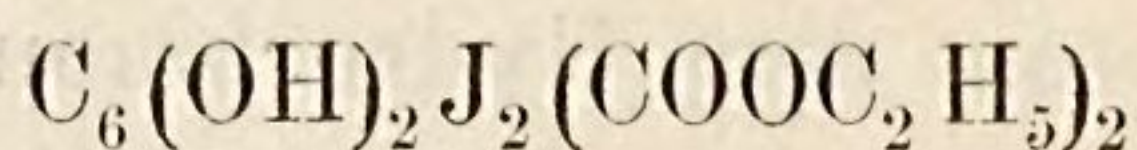
Es lag daher nahe einige Versuche zu machen um Fluor, Jod in die Verbindung einzuführen um zu sehen, wie die Verhältnisse da wechseln und ebenso genauer zu beobachten, ob nicht durch Temperaturänderungen die Farbe der Lösungen beeinflusst wird. Obgleich meine Versuche trotz

¹ Ber. 21.1754.

² Ber. 21.1758.

vieler Mühe nicht so ausgiebig geworden sind, indem die Fluorversuche scheiterten, habe ich doch in der Jodreihe Resultate gefunden, ebenso einige Berichtigungen sowie neue Körper und einige Angaben über neue bequemere Darstellungsmethoden hiehergehörender Körper, welche eine Erörterung verdienen.

Darstellung des Dijodhydrochinondicarbonsäureesters.



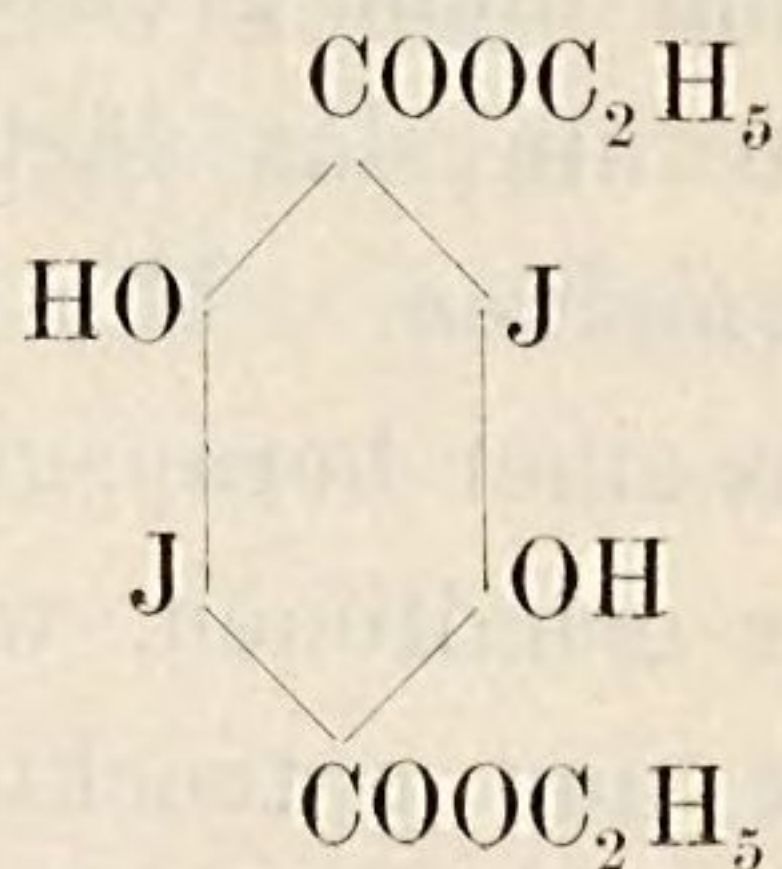
Zuerst wurde aus Succinylobernsteinsäureester die Dibromverbindung dargestellt und zwar so, dass der in verschiedenen Etagen in dünnen Schichten ausgebreitete Ester mit etwas mehr als die berechnete Menge Brom (in einer Schale aufbewahrt) unter eine Glasglocke gestellt wurde. Die Reaction nimmt eine Woche in Anspruch, aber man erhält so eine sehr gute Ausbente von dem nach einmaligem Umcrystallisiren aus Alkohol völlig weissen und bei 157° schmelzenden Dibromhydrochinondicarbonsäureester. Man kann denselben auch sehr bequem aber in schlechterer Ausbeute erhalten durch directes Zugiessen von überschüssigem Brom zu trockenem pulverisirtem Succinylobernsteinsäureester und Stehenlassen von einigen Stunden. BÖNIGERS Angabe, dass man denselben durch 24-stündiges Einwirken von Bromdämpfen auf Chinonhydrodicarbonsäureester erhalten kann, habe ich nicht als völlig zutreffend gefunden. Die Reaction fordert einige Tage um einigermaßen vollständig zu sein. Vielleicht beruht es auf Licht- und Temperaturverhältnissen.

Um zu der Jodverbindung zu gelangen, habe ich die Bromverbindung mit Jodkalium in alkoholischer Lösung

mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man thut gut gew. Alkohol zu verwenden, weil das Jodkalium sich darin leichter löst, und nicht grossen Überschuss von Jodkalium zu verwenden um das lästige Ausfallen von Jod einigermassen zu vermeiden. Man setzt die Operation so lange fort, bis die, aus einer herausgenommenen Probe durch Eingiessen ins Wasser erhaltenen, weissen Flocken auf dem Thonteller abgepresst und getrocknet einen Schmelzpunkt von ungefähr 167° zeigen. Man lässt dann erkalten, und wenn man mit nicht zu verdünnter Lösung gearbeitet hat, crystallisirt die Hauptmenge des Reactionsprodukts als braun-weiße Nadeln. Durch einmaliges Umcrystallisiren aus Benzol erhält man blendend weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, die der Bromverbindung täuschend ähnlich sind. (Umcrystallisiren aus *Alkohol* empfiehlt sich *nicht*; die Verunreinigungen, welche die braune Farbe bedingen, lassen sich dann nach mehrmaligem Umcrystallisiren nicht beseitigen, ebenso wird das Produkt leicht bromkaliumhaltig.) Die Ausbeute ist befriedigend; wenn man mit ein Paar Gram operirt, was sich empfiehlt, erhält man die neue Verbindung bis zum Gewicht des angewandten Ausgangsmaterials, wenn man die alkoholische Mutterlange durch Eingiessen ins Wasser weiter bearbeitet.

Ich habe viele Analysen gemacht, aber dieselben stimmen nicht gut, indem im Allgemeinen besonders zu viel Kohlenstoff gefunden ist, trotzdem die Analysen mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurden. Indessen zeigen die Eigenschaften, ebenso einige Umwandlungen, welche ich mit dem Körper vorgenommen habe, dass hier unzweifelhaft der zu erwartende Dijodhydrochinondicarbonsäureester — um den Körper mit dem, seiner bei gewöhnlicher Temperatur sta-

bilen Form entsprechenden Namen zu bezeichnen — wirklich vorliegt



Analysen:

I	0.0815	gr. Substanz gaben
	0.0196	„ H ₂ O und 0.0867 gr. CO ₂
II	0.1719	„ Substanz gaben
	0.0398	„ H ₂ O und 0.1854 gr. CO ₂
III	0.1765	„ Substanz gaben
	0.0442	„ H ₂ O und 0.1896 gr. CO ₂
IV	0.1413	„ Substanz gaben
	0.0324	„ H ₂ O und 0.1528 gr. CO ₂
V	0.1721	„ Substanz gaben
	0.0408	„ H ₂ O und 0.1855 gr. CO ₂
VI	0.1543	„ Substanz gaben
	0.1422	„ AgJ (nach Carius)

oder in Procenten

	% H	% C	% J
I	2.67	29.01	
II	2.58	29.41	
III	2.85	29.28	
IV	2.55	29.49	
V	2.63	29.40	
VI			49.8
Ber.	2.4	28.5	50.1

Das Wasser im Chlorcalicumapparat zeigte eine schwach saure Reaction, und wenn der Wassergehalt abnorm hoch gefunden ist, wird der Kohlengehalt niedriger. Die schwankenden Analysen wären somit auf das mitgerissene Jod zurückzuführen. Indessen wie oben gesagt, lassen die Eigenschaften des Körpers keinen Zweifel über dessen Identität.

Der Ester crystallisirt aus Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther in blendend *weissen* Nadeln, welche bei 167° zu einer *grünen* Flüssigkeit schmelzen, die sich bald darnach unter Abgeben violetter Joddämpfe zersetzt. Wird die grüne Flüssigkeit *sofort* abgekühlt, erhält man wieder den *weissen* Körper beim Erstarren. Die grüne Modifikation in festem Zustande zu erhalten gelang hier nicht wegen der Zersetzlichkeit des Präparats beim Schmelzen.

Die Lösungen in Benzol, Äther und Chloroform sind sehr scharf grün. Die geringste Spur von dem Ester verleiht diesen Flüssigkeiten eine sehr lebhafte Farbe. Dagegen ist die alkoholische Lösung fast farblos, besonders wenn man dieselbe in einer Kältemischung abkühlt. *Beim Erwärmen färbt sie sich sehr lebhaft grüngelb um wiederum beim Erkalten ihre Farbe fast zu verlieren*, was ein sehr auffallender Beweis für die tautomeren Umlagerungen von Hydrochinon- zu Chinonconstitution, und vice versa, ist.

Um einen Vergleich machen zu können, habe ich den von ZECKENDORF beschriebenen Dichlorhydrochinondicarbonsäureester, ebenso den Chinonhydrodicarbonsäureester¹ (HERRMANN) dargestellt und ebenso mit dem vorher erwähnten Dibromhydrochinondicarbonsäureester Versuche gemacht. Es erwies sich

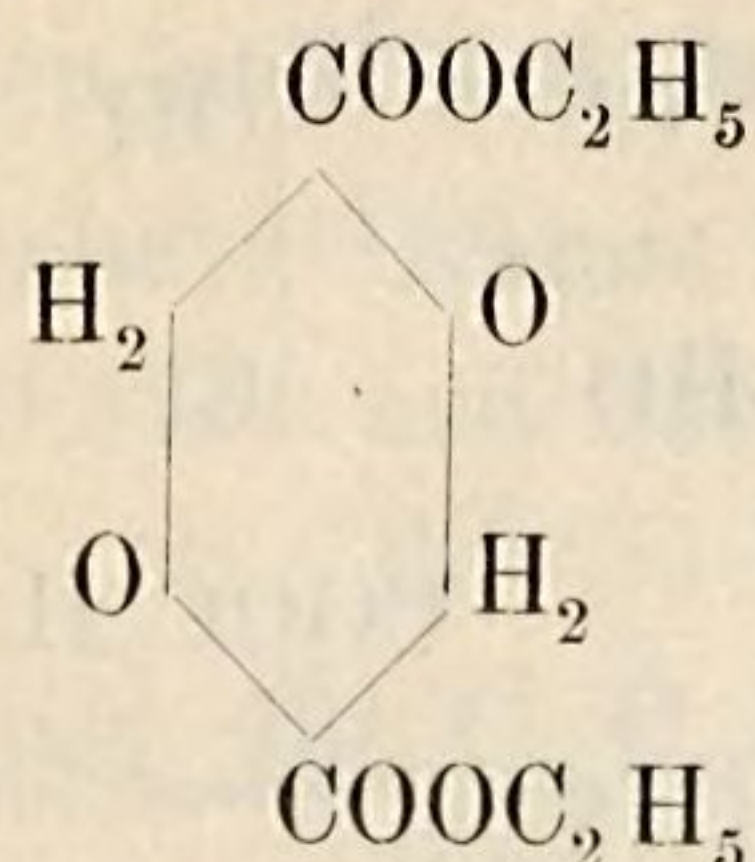
¹ Diese Verbindung lässt sich sehr einfach und mit guter Ausbeute darstellen, indem man zu einer alkoholischen Suspension von Succinylobernsteinsäureester überschüssiges Brom auf einmal zugiebt; aus der so entstandenen warmen Lösung crystallisirt nach einer Viertelstunde der Chinonhydrodicarbonsäureester rein aus, Schmp. 133°.

dann, dass der Chinonhydrodicarbonsäureester, welcher schon im festem Zustande farbig (grüngelb) ist und also dem Chinontypus (wie der Name auch sagt) entspricht, in Alkohol abs. eine grüngelbe Lösung giebt, welche sich mit der Temperatur anscheinend nicht ändert. Der Dichlor- und Dibromester gaben dagegen Lösungen, welche zwar nicht farblos (wie früher angegeben ist) sind, jedoch einen sehr schwachen Stich im gelbgrünen von ungefähr derselben Stärke zeigten; dagegen *trat beim Erwärmen* auch hier eine deutliche Färbung ein, obgleich die Differenzen nicht so scharf sind, wie bei der Jodverbindung.

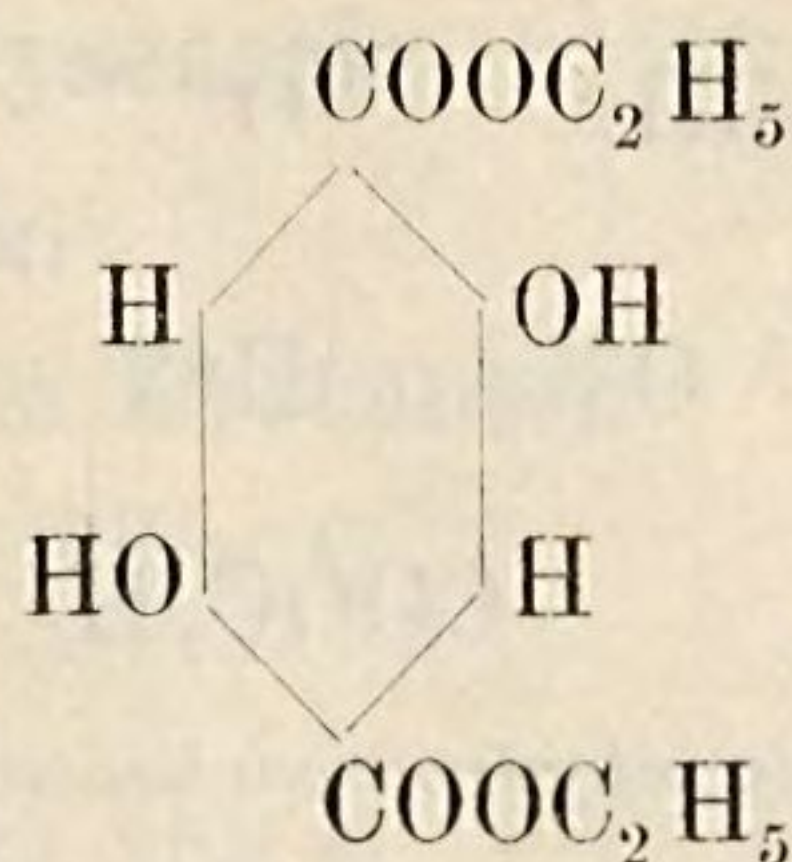
Die Versuche wurde mit der den Molekulargewichten entsprechenden Menge und in Methylalkohol gemacht (Methylalkohol gab mehr farblose Lösungen als Äthylalkohol).

Mit dem Eintreten der Halogenatome in das Molekul scheint also die Gruppierung —CH.C(OH)— vor der Gruppierung $\text{—CH}_2\text{—CO—}$ bevorzugt zu werden; auch wird die *wirkliche Isomerie* um so ausgesprochener, je negativer das eintretende Halogen ist (vgl. BÖNIGERS Angabe über die Schwierigkeit die feste grüne Modifikation zu erhalten bei der Bromverbindung, und HERRMANNS Angabe, dass die aus dem gelben Chinonhydrodicarbonsäureester durch Sublimation erhaltenen farblosen Blättchen, durch die *leiseste Erschütterung* in die gelbe Chinonmodification übergeben). Leider sind die Versuche eine Fluorverbindung zu machen, trotz vieler Mühe nicht gelungen. Da hätte man eine noch mehr ausgesprochene *Isomerie* erwarten können. Um die Sache etwas übersichtlicher zu machen, füge ich folgende Tabelle hinzu:

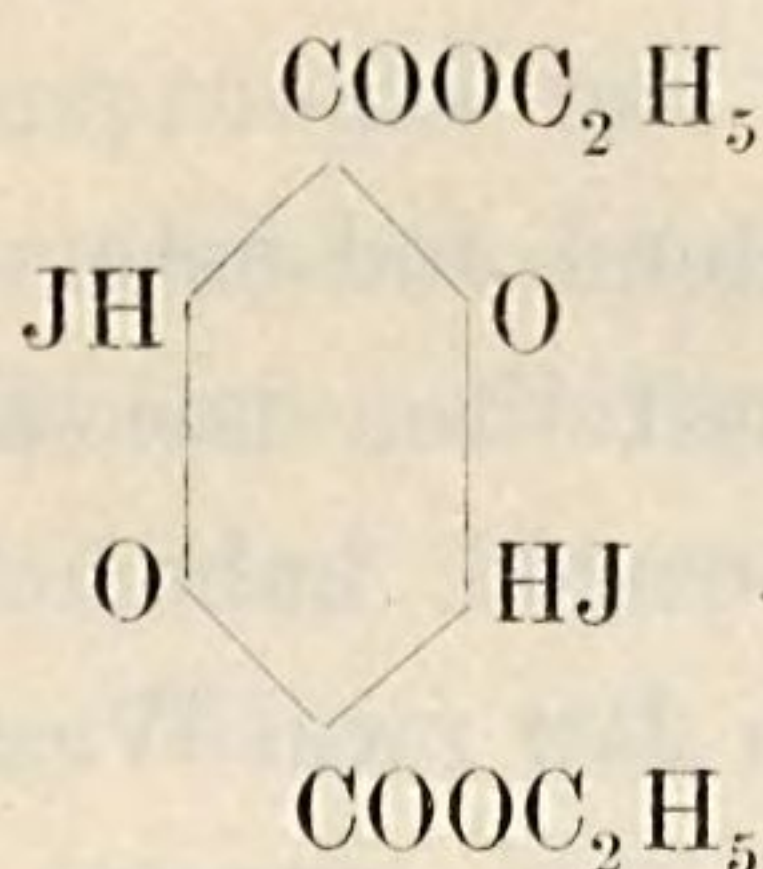
Tabelle



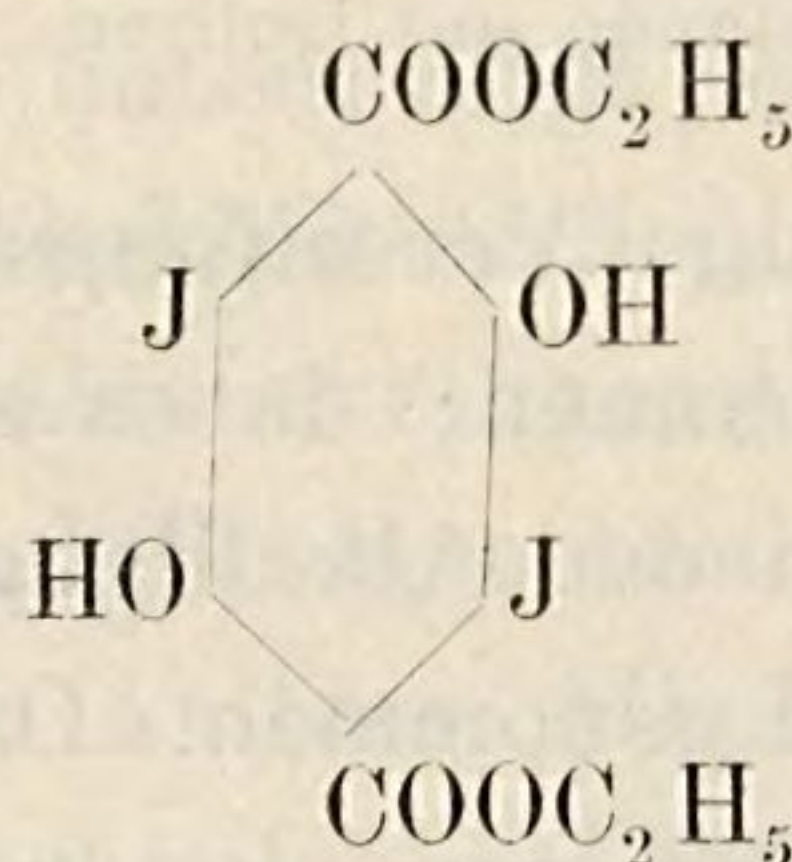
Chinonhydrodicarbonsäureester
grüngelb, stabil sowohl fest als in
Lösung



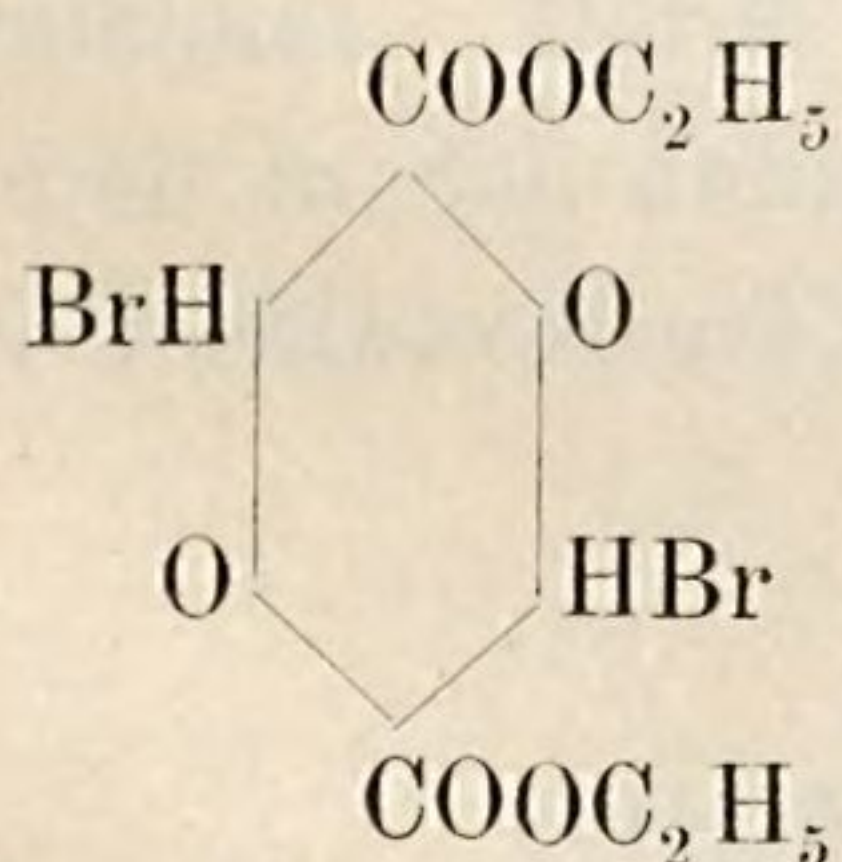
Hydrochinondicarbonsäureester
farblos, labil. In Derivaten und
auch — obgleich äusserst labil —
in festem Zustande



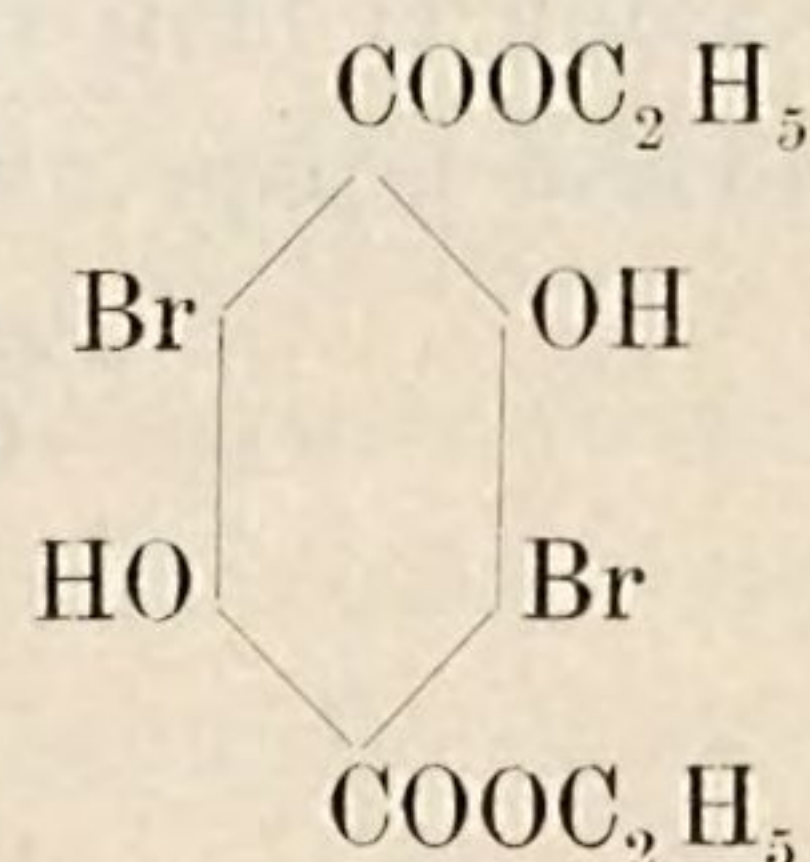
Dijodchinonhydrodicarbonsäureester
farbig, labil; bildet sich reichlich in
Alkohol bei steigender Temperatur.
Existenzfähig in Äther, Benzol u. a.
und in flüssigem Zustande (In
festem Zustande wegen Zer-
setzlichkeit nicht erhalten).



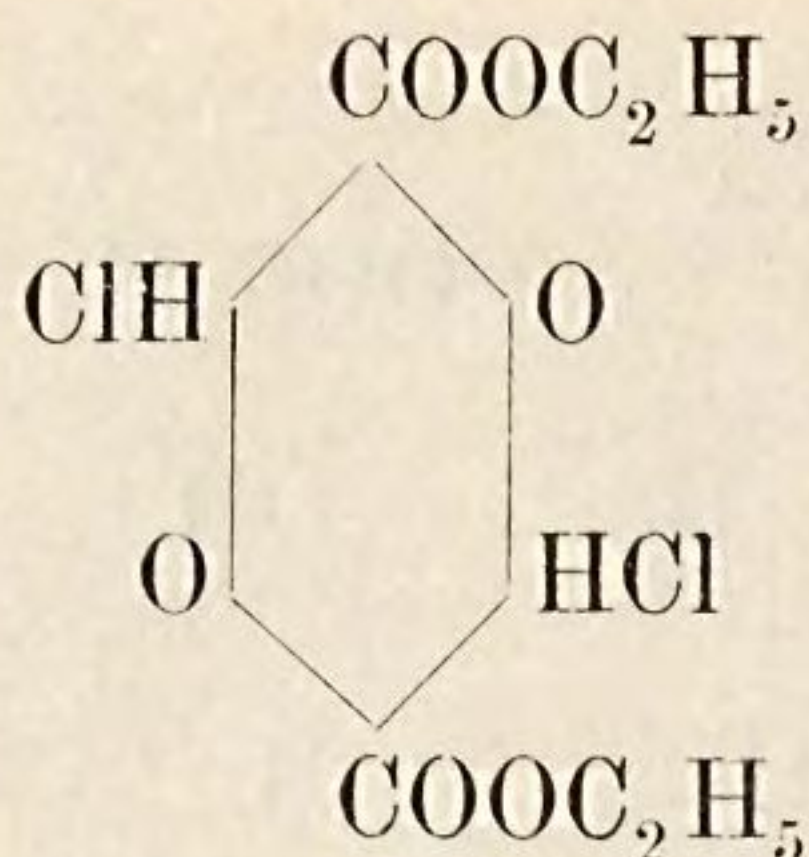
Dijohydrochinondicarbonsäureester
farblos, stabil; in festem Zustande
und in Alkohol bei sehr tiefer
Temperatur.



Dibromchinonhydrodicarbonsäureester
farbig, labil; bildet sich etwas in
Alkohol bei höherer Temperatur.
Existenzfähig in flüssigem Zu-
stande, in Äther, Benzol etc.
und vorübergehend in festem
Zustande.



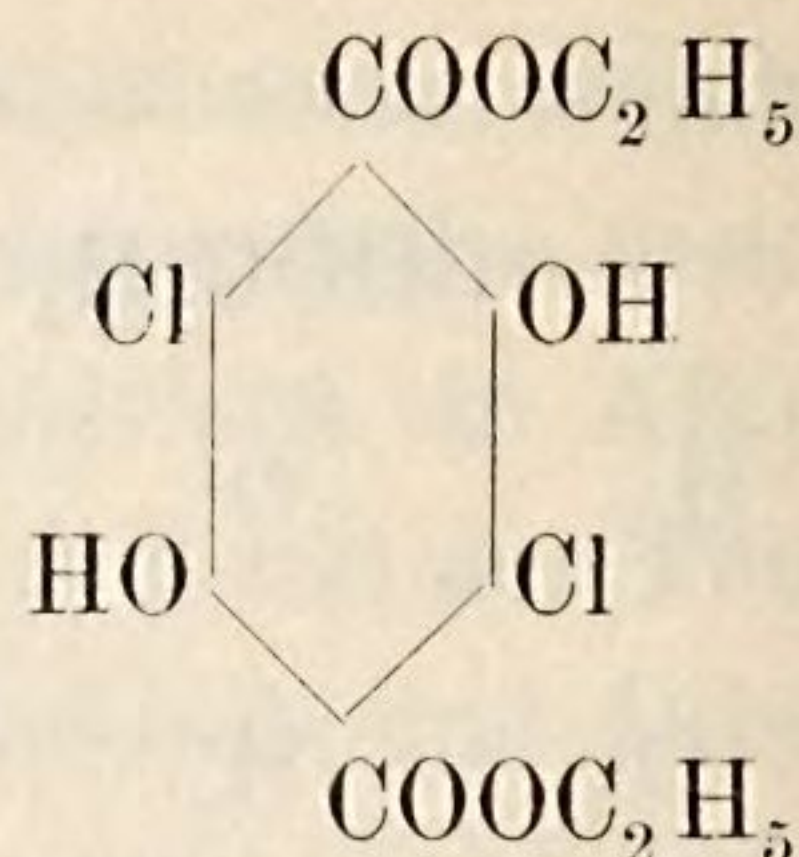
Dibromhydrochinondicarbonsäureester
farblos, stabil; in festem Zustande;
bevorzugte Constitution in Alkohol.

*Dichlorchinonhydrodicarbonsäureester*

farbig, labil; bildet sich etwas in Alkohol bei höherer Temperatur.

Existenzfähig in flüssigem Zustande, in Äther, Benzol etc.

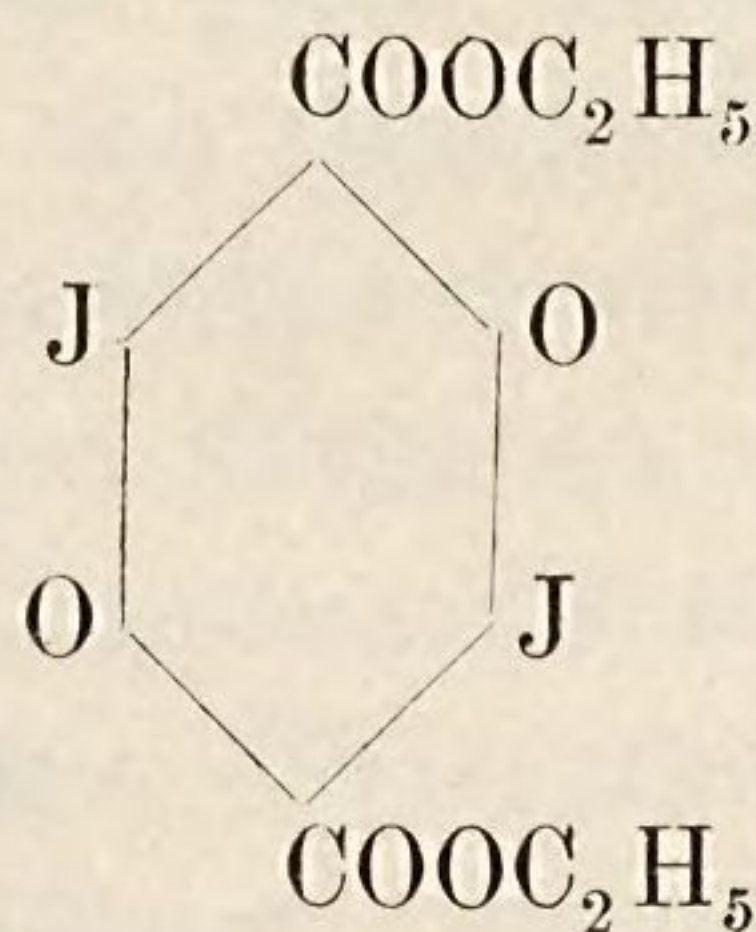
Lässt sich in festem Zustande *gut* isoliren.

*Dichlorhydrochinondicarbonsäureester*

farblos, stabil; in festem Zustande; bevorzugte Constitution in Alkohol.

Ein Paar Verseifungsversuche mit dem Jod-ester wurden vorgenommen; da es sich aber herausstellte, dass auch das Jod von der Alkalilauge ausgezogen wurde, habe ich davon Abstand genommen. Dagegen habe ich den zwei Wasserstoffatome ärmeren

Dijodchinondicarbonsäureester



dargestellt. Wenn man zu einer warmen conc. alkoholischen Lösung von der Dijodhydroverbindung vorsichtig conc. Salpetersäure setzt, schlägt die Farbe sofort von grüngelb zu rothgelb um, und nach einigen Minuten crystallisiren kleine orangefarbige Nadeln in grosser Menge aus. Nach dem Er-

kalten werden die Crystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen und sind dann sofort analysenrein.

0.0873 Gramm Substanz gaben

0.0184 und 0.0947 CO_2 oder in Procenten

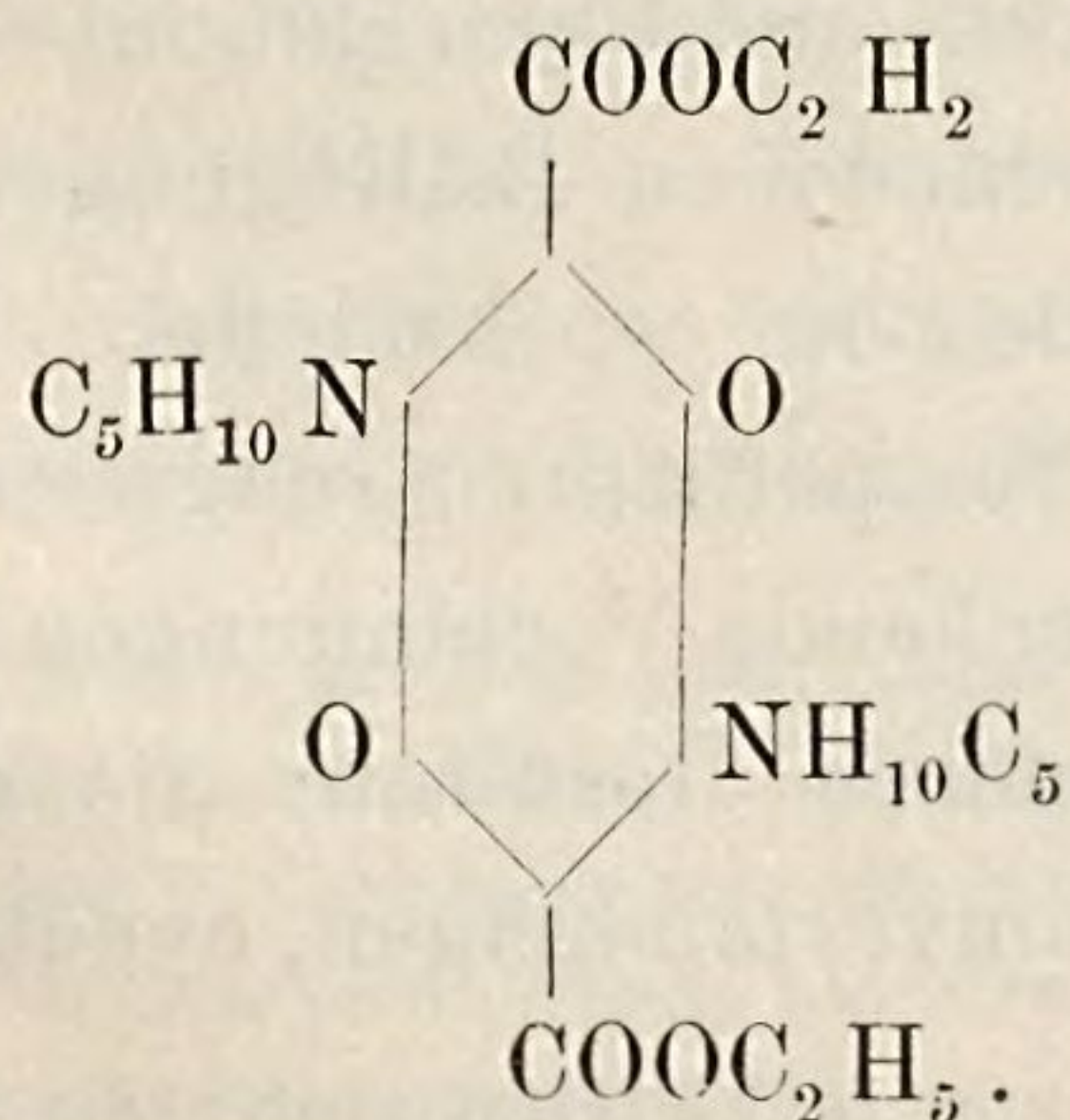
2.3 % H 29.6 % C

Ber. für $\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{10}\text{J}_2$

2.0 % H 28.6 % C.

Eine Abnahme von 2 H. zeigt die Analyse an; jedoch wird auch hier, wie bei der Dijodhydroverbindung, der Kohlengehalt wegen mitgerissenen Jods zu hoch gefunden. Das Reactionsprodukt mit Piperidin (siehe unten) zeigt jedoch an, dass hier wirklich die gewünschte Verbindung vorliegt, ebenso stellen die Eigenschaften diesen Körper als ein völliges Analogon zu den früher bekannten Chlor- und Bromverbindungen.¹

Der Ester löst sich schwer in kaltem Alkohol und Äther, dagegen leicht in Benzol; schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Durch das Verschwinden der zwei, die Tautomerie bedingenden, Wasserstoffatome sind auch alle Labilität und Umlagerungserscheinungen verschwunden. Gleich den Dichlor- und Dibromchinonderivaten ist dieser Körper durch die ausserordentliche Beweglichkeit der Parahalogenatomen ausgezeichnet. Durch Piperidinzusatz geht er unter starkem Erwärmen in den dunkelroth gefärbten, später beschriebenen *Dipiperidochinondicarbonsäureester* über.



¹ Zeckendorf, Böniger l. c.

Um die Identität zu constatieren, wurden sowohl der Dijodchinonester als der nach ZECKENDORF dargestellte Dichlorchinonester mit Piperidin befeuchtet. Beide nahmen unter Erwärmen dieselbe dunkelrothe Färbung an, und nach Abpressen und Abwaschen mit Wasser auf der Thonplatte und Trocknen zeigten beide Präparate den Schmelzpunkt 145° (unscharf), währendem das völlig reine Präparat aus dem Chlorchinonester dargestellt $147^{\circ} - 48^{\circ}$ schmilzt. In Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, giebt der Jod-ester den gelben bei 270° verkohlenden *Diamidochinoncarbonsäureester*¹.

Nebenbei sei hier bemerkt, dass der Dibromchinonester von BÖNIGER sich auch auf diese Weise, durch Oxydation mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung, fast quantitativ und sofort rein darstellen lässt. Er hat den Schmelzpunkt $225^{\circ} - 26^{\circ}$ und nicht 221° wie BÖNIGER angiebt. Ich habe auch zur Controlle die Verbindung nach BÖNIGERS Methode (Oxidation von Dibromhydrochinondicarbonsäureester mit Brom in Sonnenlicht während einiger Tage) ausgeführt und dabei gefunden, dass der Schmelzpunkt derselbe ($225^{\circ} - 26^{\circ}$) bleibt. Sehr schnell, direct aus Succinylobesteinsäureester, kann man den Ester erhalten durch überschüssiges Brom in *Chloroformlösung*.

Versuche, die Fluorverbindung darzustellen, sind, wie schon früher bemerkt ist, nicht gelungen. Ich habe zu diesem Zweck die Jod-, Brom- und Chlorchinonverbindungen mit Fluorsilber unter verschiedenen Bedingungen in trockenem, geschmolzenem Zustande, in wechselnden Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen reagiren lassen; ebenso habe ich hydrirte entsprechende Verbindungen in Verwendung gebracht, doch ohne andere Resultate als eine Oxydation zu den betreffenden Chinonverbindungen, eventuel Verschmie-

¹ Von Zeckendorf aus dem Dichlorchinonester dargestellt.

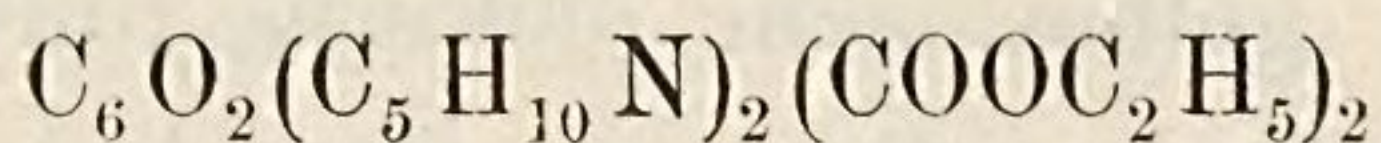
ren, erzielen zu können. Die SANDMEYER'sche Reaction, die ich auch versucht habe, scheiterte daran, dass der Diamidochinondicarbonsäureester keine Salze zu bilden vermag¹, und der zu diesem Zwecke nach BÖNIGER dargestellte salzbildende Diamidochinonhydrodicarbonsäureester, wurde einfach bei Diazotirungsversuchen, welche sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung, mit Natriumnitrit und Amylnitrit vorgenommen wurden, zu der Chinonverbindung oxydirt. Ebenso lieferten die verschiedenen Versuche *Cyanverbindungen* zu erhalten keine zum Untersuchen geeigneten Produkte.

Um die Halogenatome gegen Alkyle auszutauschen habe ich verschiedene von den halogenhaltigen Estern mit Zinkäthyl in abs. ätherischer Lösung behandelt. Aus der Bromhydrochinonverbindung wurde auf diese Weise aus deren Lösung durch Zufließenlassen von ätherischem Zinkäthyl ein schön gelbes, sehr lockeres Pulver gefällt. Indessen zeigte sich dasselbe als eine Anlagerung von — der Gewichtszunahme nach — zwei Molekülen Zinkäthyl zu der ursprünglichen Verbindung. Mit Schwefelsäure oder Wasser versetzt, ergab das gelbe Pulver nämlich einen weissen Körper, welcher nach Umcrystallisirung aus Alkohol die charakteristischen Nadeln des Dibromhydrochinondicarbonsäureesters und ebenso dessen Schmelzpunkt 157° zeigte. Der Chinonhydrodicarbonsäureester $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ zeigte auch solche Anlagerungsprodukte und ebenso der Dichlorchinonester $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$. Bei dem letzteren Körper wie zu erwarten war, ist doch in Folge der leichten Beweglichkeit der Parachloratome ein tieferer Eingriff im Molekül

¹ Diese von ZECKENDORF gemachte Angabe dürfte so geändert werden, dass sehr unbeständige Salze gebildet werden können. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine kalte abs. alkoholische Suspension, erhält man eine rothe Lösung, welche sich jedoch bei Erwärmen von dem wieder ausfallenden gelben Diamidochinonester trübt.

zu bemerken. Beim Ansäuern und Extrahieren mit Äther wurde nämlich nach dessen Verdunstung ein nicht zum Erstarren zu bringendes, aromatisch riechendes Oel erhalten, und nicht das Ursprungsmaterial (schmp. 195° — 196°). Dass dieses Oel nicht der zu erwartende Diäthylchinondicarbonsäureester ist, zeigt schon die Consistenz an, welche in diesem Falle bei der hohen Molekulargrösse fest sein musste. Vielmehr scheint hier eine Spaltung des Benzolmolekuls (nach ein Paar Versuchen zu beurtheilen) stattgefunden zu haben. Auf diese Versuche werde ich wieder zurückkommen um die Zinkäthylreaktionen aufzuklären. Mit dieser Arbeit, welche dem Auffinden von Tautomerierscheinungen gewidmet war, haben sie nicht so engen Zusammenhang.

Dipiperidochinondicarbonsäureester.



Ich habe im Vorigen diesen Körper erwähnt bei der Identificirung der Dihydrochinon- und Dijodchinondicarbonsäureester. Um denselben zu erhalten setzt man zu dem fein pulverisirten Dichlorchinondicarbonsäureester, oder Dibrom- und Dijodverbindung, eine alkoholische Lösung von Piperidin; sofort färbt sich der gelbe Ester dunkelroth und geht nach dem Erwärmen in Lösung. Es crystallisirt später ein prachtvoll dunkelrothvioletttes Präparat aus, welches nach einer Umcrystallisation aus Alkohol abs. die gewünschte Verbindung rein darstellt. Nach der Gleichung $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} = \text{C}_6\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$ verläuft die Reaction. Um die entstandene Salzsäure zu binden, kann man ber. Menge Kali hinzufügen. Man braucht dann auf ein Molekul Dichlorester nur 2 Mol. Piperidin, was zweckmässig ist wegen der Kostbarkeit des Piperidins. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0.1597 gram Substanz ergaben 10.0 cm³.

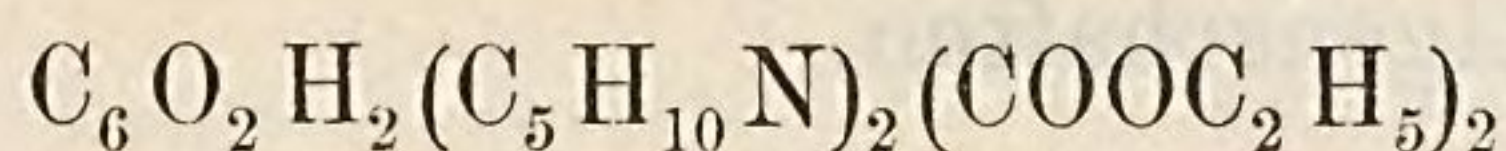
Stickstoff bei 16° und 734 mm Barometerstand

Gef. 7.0 % N

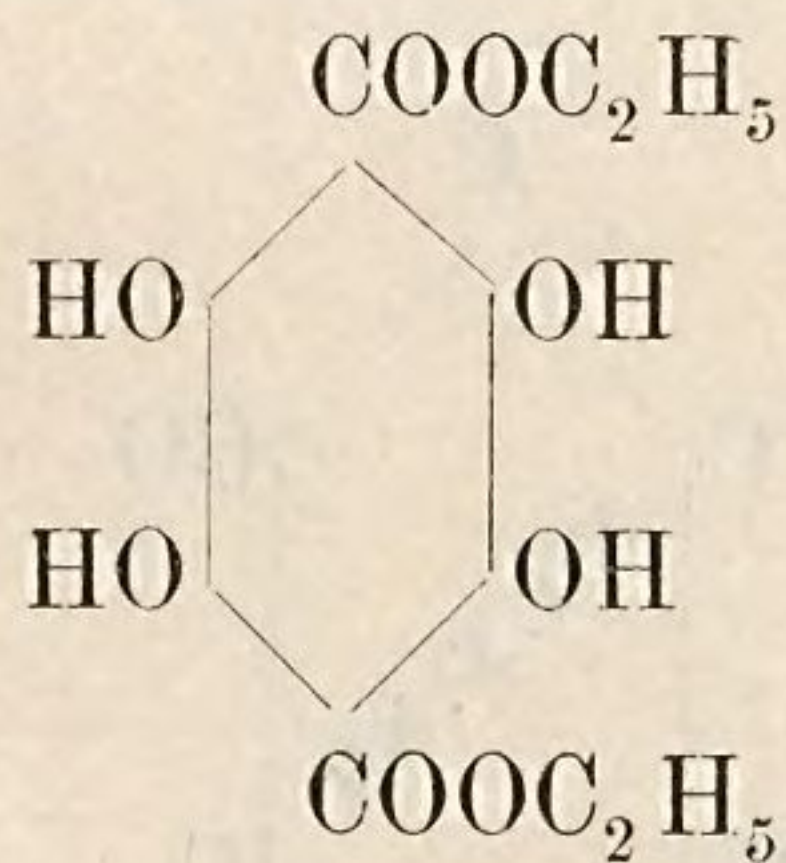
Ber. 6.7 % für C₂₂O₆H₃₀N₂.

Die Dipiperidoverbindung schmilzt bei 147°—48° und löst sich leicht in Alkohol und Benzol und ein wenig in Wasser. Dieselbe bildet keine Salze; mit Natronlauge zusammengebracht, spaltet sich nach längerem Stehen Piperidin ab, an seinem Geruch erkennbar.

Diese Piperidinverbindung habe ich Reduktionsversuchen unterworfen um ein Reduktionsprodukt derselben



auf eventuelle Tautomerierscheinungen zu untersuchen. Indessen zeigte sich bei der Reduction dass ein stickstoff-freies Produkt entstand. Sowohl mit Zinn und Salzsäure als mit schwefliger Säure wurden aus den entstandenen gelben Lösungen gelbe Cryställchen erhalten, welche bei 177°—8° schmolzen. Dieselben dürften also mit dem von LOEWY¹ beschriebenen Tetraoxyterephthalsäureester identisch sein (Schmp. 178°) und somit die Formel

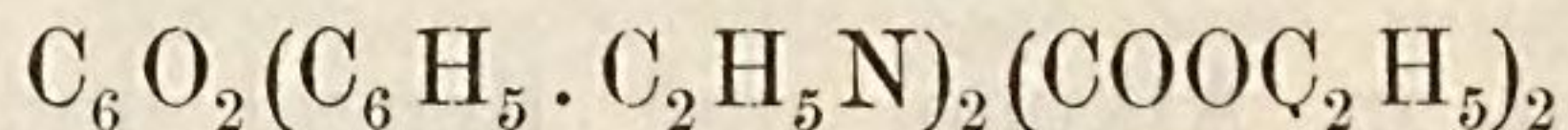


haben, und im Sinne der Gleichung $\text{C}_6\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6(\text{OH})_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{10}\cdot\text{NH}$ entstan-

¹ Dissertation. Basel 1887. Pag. 32.

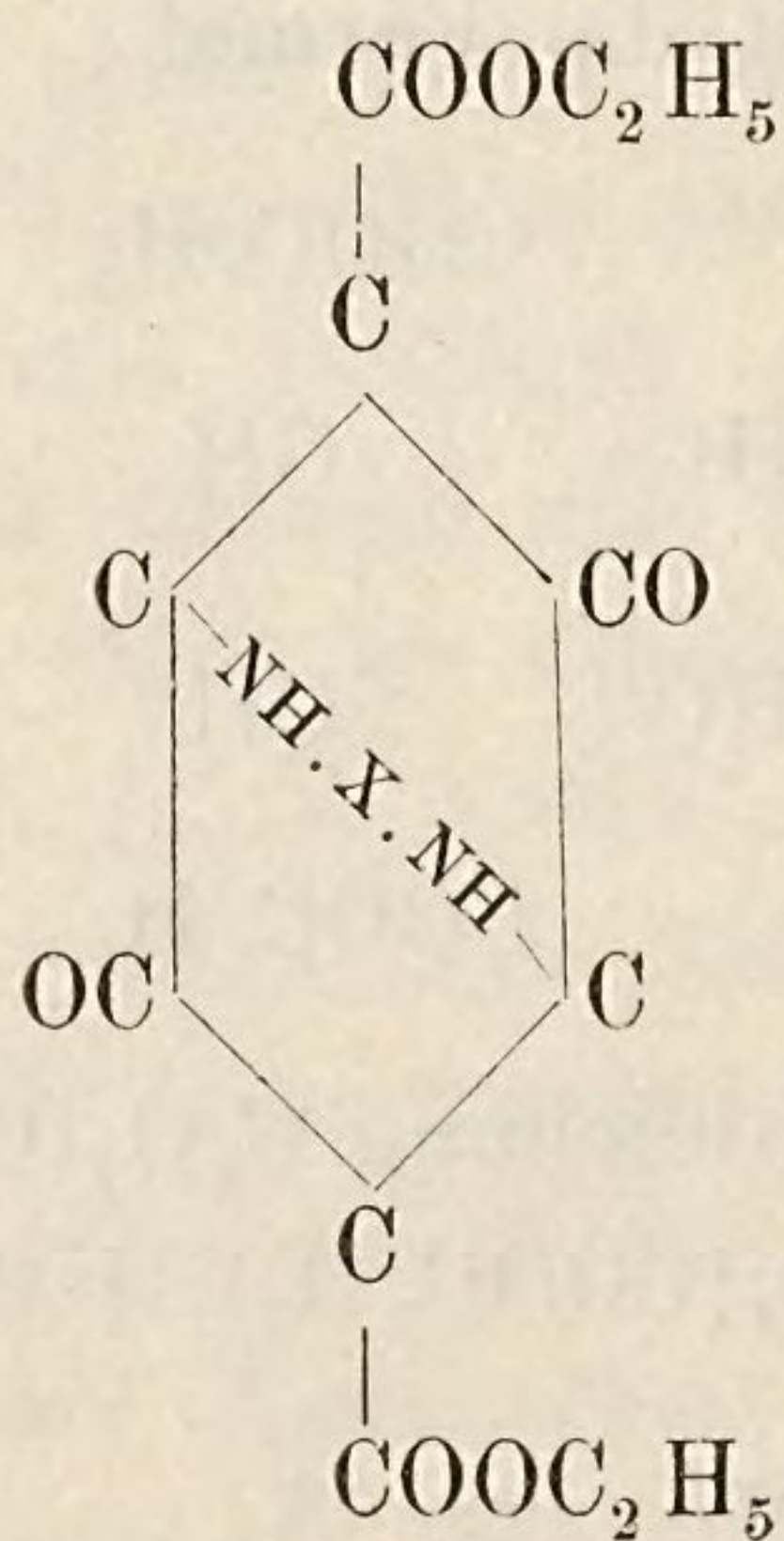
den sein. Indessen da das Präparat nicht Stickstoffhaltig war, hatte es für diese Arbeit kein Interesse die Sache näher zu untersuchen.

Diphenyläthylamidochinondicarbonsäureester.



wird aus Monoäthylanilin und Dichlorchinondicarbonsäureester durch directes Zusammenbringen unter starker Wärmeentwicklung erhalten. Durch Umcrystallisation aus Alkohol wird derselbe in violetten Nadeln rein erhalten mit dem Schmelzpunkt 182° . Er zeigt der Piperidoverbindung entsprechende Eigenschaften.

Ich füge hier hinzu, dass ich auch andere Versuche vorläufig gemacht habe um die Beweglichkeit der Parachloratome besonders gegenüber Aminen auszunutzen, indem Diamine dazu verwendet wurden. Es handelt sich nämlich darum, ob nicht es dadurch gelingen könnte, eine "Brücke" zwischen den beiden Parakohlatomen zu schlagen, also Verbindungen von dem Typus



herzustellen. Wenn das X in dem Amin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{NH}_2$ zweckmässig gewählt wird, liesse sich wohl dies hoffentlich realisiren. Ich habe vorläufig mit Phenylendiaminen gearbeitet, welche sich indessen nicht geeignet gezeigt haben. Die Analysen von annähernd reinen Reaktionsprodukten weisen darauf hin, dass zwei Aminmoleküle eingetreten sind, aber man wird die Sache vielleicht mit besserem Erfolg mit aliphatischen Aminen verfolgen können.

Folgende Abkürzungen sind bei den Literaturangaben verwendet worden:

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

J. Pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.

Zeitschr. Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

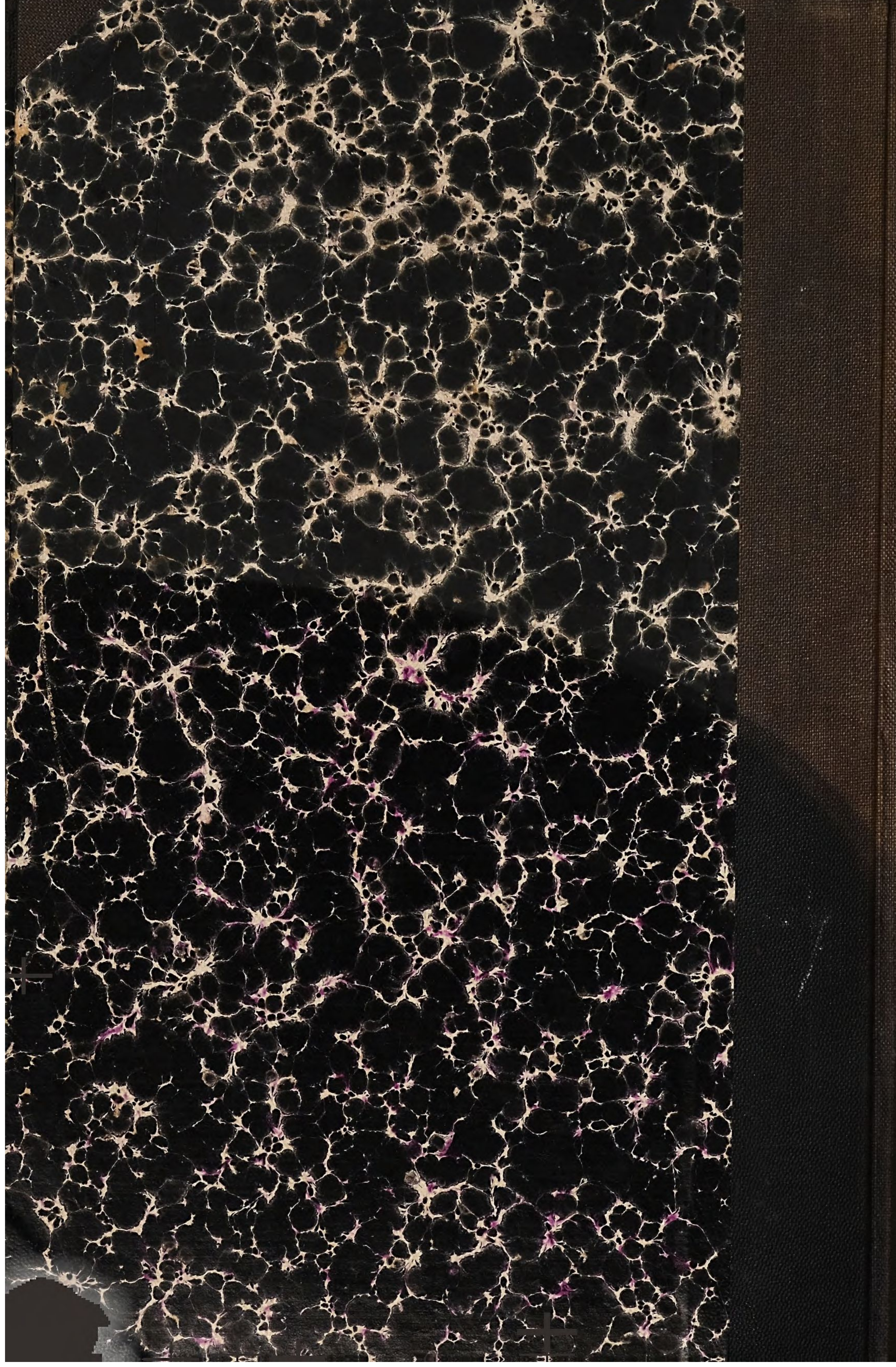


Es wird auf die folgenden, von HANTZSCH, VEIT und RINCKENBERGER neuerdings publicirten Abhandlungen hingewiesen: Ber. 32, 575, 607, 628. Meine Vermuthung, dass vielleicht auch die offeneren Isonitrosoketone ihre Salze nicht auf normale Weise, sondern unter gleichzeitiger Umlagerung bilden, scheint bestätigt zu werden. (HANTZSCH und FARMER).

Druckfehler.

Seite 12	Zeile 11	v. u.	steht: <i>sind</i>	statt: <i>ist</i>
„ 33	„ 6	v. u.	„ <i>carbon-Säure</i>	„ <i>carbonsäure</i>
„ 80	„ 9	v. o.	„ <i>Verunreinigung</i>	„ <i>Verunreinigung</i>
„ 96	„ 10	v. o.	„ <i>Diamidochinoncarbonsäureester</i>	
			statt: <i>Diamidochinondicarbonsäureester</i>	





Guinchard, J.

Beiträge zur Kenntniss labiler Atomgruppierungen und ihrer Umlagerung

1899

Chem. 125 v

urn:nbn:de:bvb:12-bsb12029512-3